HEXAFLUORACETYLACETON ALS KOMPLEXBILDNER FÜR EIN KINETISCH KONTROLLIERBARES EXTRAKTIONSVERFAHREN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

MAX ELLINGER

aus Winkelhaid

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

HEXAFLUORACETYLACETON ALS KOMPLEXBILDNER FÜR EIN KINETISCH KONTROLLIERBARES EXTRAKTIONSVERFAHREN

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

MAX ELLINGER

aus Winkelhaid

Marburg/Lahn 1979

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am	6.7.1979
Tag der mündlichen Prüfung	13.7.1979
Berichterstatter	Prof.Dr.K.Starke
Mitberichterstatter	Prof.Dr.H.-D.Försterling

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Bisherige Kenntnisse über die Extraktion mit β-Diketonen 3
   2.1. Eigenschaften der β-Diketone 3
      2.1.1. β-Diketone in reiner Form und in organischen Lösungsmitteln 3
      2.1.2. Säure-Base-Gleichgewichte bei β-Diketonen 6
      2.1.3. Komplexbildung mit β-Diketonen 9
   2.2. Extraktion von Metallchelaten der β-Diketone 12
      2.2.1. Verteilung der β-Diketone zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser 12
      2.2.2. Verteilung von Metallchelaten zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser 15
      2.2.3. Kinetik der Extraktion von Metallchelaten 18
      2.2.4. Möglichkeiten zur Steigerung der Extraktionsausbeute 19
         2.2.4.1. Veränderungen am Komplexbildner 19
         2.2.4.2. Synergistische Extraktion 20

3. Experimente 22
   3.1. Extraktionsapparatur 22
      3.1.1. Aufbau der Extraktionsapparatur 23
      3.1.2. Funktionsweise der Extraktionsapparatur 25
      3.1.3. Messung von Verteilungsverhältnissen 26
   3.2. Extraktionsversuche 29
      3.2.1. Extraktion im Gleichgewicht 29
      3.2.2. Kinetik der Extraktion 31
      3.2.3. Rührzellenversuche 32
   3.3. Spektroskopische Untersuchungsmethoden 34
      3.3.1. NMR-spektroskopische Messungen 34

3.3.2. UV-spektroskopische Messungen 35
3.4. Darstellung von Verbindungen des Hexafluoracetylacetons (Hhfa) 38
3.4.1. Charakterisierung dargestellter Verbindungen 39

4. Ergebnisse und Diskussion 42
4.1. Verhalten des Hexafluoracetylacetons in wäßriger Lösung und im Zweiphasensystem Chloroform/Wasser 42
4.1.1. Spezies des Hexafluoracetylacetons in wäßriger Lösung 42
4.1.2. Gleichgewicht zwischen Enolat-Ion und gem-Diol 50
4.1.3. Kinetik der Reaktionen des Hhfa 54
4.1.3.1. Kinetik der Gleichgewichtseinstellung ausgehend vom Enolat-Ion 54
4.1.3.2. Kinetik der Gleichgewichtseinstellung ausgehend vom gem-Diol 57
4.1.3.3. Kinetik der langsamen Zersetzungsreaktion 61
4.1.3.4. Kinetik der Reaktionen des Hexafluoracetylacetons unter Berücksichtigung der Katalyse 62
4.1.3.5. Vergleich der pH-Geschwindigkeitsprofile verschiedener Reaktionsmodelle 65
4.1.3.6. Lösung der Geschwindigkeitsgleichungen für die Reaktionen des Hexafluoracetylacetons 70
4.1.3.6.1. Exakte Lösung 70
4.1.3.6.2. Lösung durch Näherungsmethoden 72
4.1.3.7. Auswertung der pH-Geschwindigkeitsprofile 76

4.1.4. Aussagen über den Mechanismus der Reaktionen des Hexafluoracetylacetons 80
4.1.5. Verteilung des Hexafluoracetylacetons zwischen Chloroform und Wasser 83
4.1.5.1. Kinetik des Phasentransfers von Hexafluoracetylaceton 87
4.1.5.2. Konzentrationsverläufe während der Extraktion 93
4.2. Extraktion mit Acetylaceton und seinen Fluorderivaten 100
4.2.1. Extraktion von Scandium und Zink im Gleichgewicht 100
4.2.1.1. Synergistische Extraktion von Zink 109
4.2.2. Kinetik der Extraktion von Scandium 113
4.2.3. Kinetisch kontrollierte Extraktion von Scandium mit Hexafluoracetylaceton 115
4.2.3.1. Kinetisch kontrollierte Extraktion anderer Metalle 123

5. Zusammenfassung 125

6. Literaturverzeichnis 127

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546027_0050

1. Einleitung

β-Diketone haben als Komplexbildner bei der Lösungsmittelextraktion von Metallen eine breite Anwendung in der analytischen Chemie erfahren. Der Grund hierfür liegt in der relativ hohen Stabilität der sich bildenden Chelat-Komplexe einfacher Stöchiometrie und deren hohen Verteilungskoeffizienten zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser. Diese zwei Kriterien führten zur Verwendung einer Vielzahl von Abkömmlingen der Stammverbindung Acetylaceton, die für die Extraktion oft wesentlich günstigere Eigenschaften aufweisen (1).

Bei der Spurenanalyse von Metallen in Wasser ist die Kombination von Extraktion und Gaschromatographie von besonderem Interesse. Für die gaschromatographische Analyse eines Extrakts müssen folgende Forderungen an die Eigenschaften der extrahierten Chelate erfüllt sein.

1. ausreichende thermische Stabilität der Komplexe
2. hohe Flüchtigkeit (kurze Retentionszeiten)
3. empfindliche Nachweismöglichkeit

Viele Metallkomplexe des Acetylacetons (Hacac) und seiner Fluorderivate Trifluoracetylaceton (Htfa) und Hexafluoracetylaceton (Hhfa) sind flüchtig und ausreichend thermisch stabil (2).
Im Vergleich zu anderen Detektoren können mit Elektroneneinfangdetektoren fluorierte Verbindungen noch in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden (3). Mit steigendem Fluorierungsgrad der Derivate des Acetylacetons nimmt auch die Flüchtigkeit ihrer Metallchelate zu (4). Die in Tab.1. angegebenen Sublimationstemperaturen wurden thermographimetrisch bestimmt. Sie bezeichnen die Temperatur, bei der die gesamte Menge des Komplexes verflüchtigt ist.

Tabelle 1 : Eigenschaften der Chrom-Komplexe einiger β-Diketone

Komplex	Nachweisgrenze in mol	Sublimationstemperatur in °C
$Cr(acac)_3$	$2{,}5 \cdot 10^{-10}$	240
$Cr(tfa)_3$	$2 \cdot 10^{-13}$	175
$Cr(hfa)_3$	$5 \cdot 10^{-14}$	115

Die Daten in Tab.1 zeigen, daß die Komplexe des Hhfa besonders gut für die gaschromatographische Bestimmung von Metallen geeignet sind.

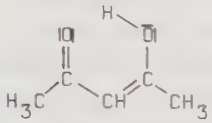
Oft liegen die zu bestimmenden Metalle in wäßriger Lösung vor. Durch Extraktion mit geeigneten Komplexbildnern in organische Lösungsmittel könnten sie in eine Form überführt werden, die eine direkte gaschromatographische Analyse möglich erscheinen läßt.
Offensichtlich stößt man jedoch bei der Extraktion von Metallen mit Hhfa auf Schwierigkeiten. Während mit Hacac und Htfa viele Metalle mit guter Ausbeute extrahiert werden konnten, verliefen Extraktionsversuche mit Hhfa meist wenig erfolgreich. Ob durch synergistische und kinetisch kontrollierte Extraktion eine Steigerung der Extraktionsausbeute möglich ist, darüber liegen bisher wenig Kenntnisse vor. Aus diesem Grunde wurde die Extraktion von Metallchelaten des Hhfa als Gegenstand zusätzlicher Untersuchungen gewählt. Besonders das Extraktionsverhalten des Hexafluoracetylacetons selbst wurde genauer untersucht.

2. Bisherige Kenntnisse über die Extraktion mit β-Diketonen

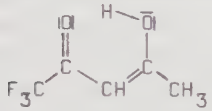
2.1. Eigenschaften der β-Diketone

2.1.1. β-Diketone in reiner Form und in organischen Lösungsmitteln

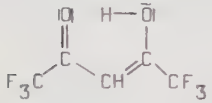
Im Vergleich zur Stammverbindung Acetylaceton wird bei seinen Fluorderivaten Htfa und Hhfa durch den negativen induktiven Effekt der CF_3-Gruppen die Elektronendichte in den zur Bildung eines Chelatrings befähigten Teilen des Moleküls erniedrigt.



Acetylaceton
Hacac



Trifluoracetylaceton
Htfa



Hexafluoracetylaceton
Hhfa

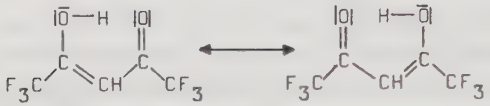
Mit abnehmender Elektronendichte im Ring wird die Enolform des β-Diketons bevorzugt (Tab.2.1.).

Tabelle 2.1. : Eigenschaften einiger β-Diketone

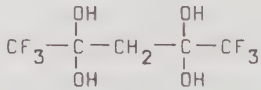
β-Diketon	Enolgehalt in %	Dichte in g/cm^3	Kochpunkt in °C	Molmasse in g/mol
Hacac	81	0,972	136	100,1
Htfa	97	1,27	107	154,1
Hhfa	100	1,46	70	208,1

Diese Werte (5,6) gelten für 25°C und 760 Torr.

Die Enolform kann in zwei mesomeren Grenzstrukturen gezeichnet werden. Es liegt ein konjugiertes System vor, bei dem der Elektronenmangel auf alle Atome im Ring verteilt ist.



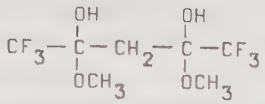
Eine Strukturanalyse des Hhfa in der Gasphase zeigte (7), daß im planaren Ring das Enolproton auf der Verbindungslinie zwischen den beiden Sauerstoffatomen liegt. Beim Hhfa liegt eine starke Mesomerie- oder Resonanzstabilisierung vor. Die vom Hacac zum Hhfa hin abnehmenden Kochpunkte zeigen, daß die intermolekularen Wechselwirkungen mit zunehmendem Fluorierungsgrad abnehmen.
Läßt man reines Hhfa an Luft stehen, so bildet sich mit dem Wasserdampf der Luft eine farblose stabile Verbindung, das geminale Diol (gem-Diol), das in der Literatur oft als Hydrat bezeichnet wird (8).



Durch Kochen der Lösung des gem-Diols in Äther mit stark wasserentziehenden Mitteln wie P_2O_5 kann es wieder in die Enolform des Hhfa überführt werden (9). Das gem-Diol ist in Gegenwart von Wasser stabiler als das Enol. Für die Existenz der Ketoform gibt es in der Literatur keinen Hinweis.

Ähnliche Reaktionen wie mit Wasser geht das Hhfa auch mit Alkoholen ein. Pukanic u.a. (10) beobachteten bei ^{19}F-NMR-Untersuchungen der Lösungen von Hhfa in CCl_4 bei steigendem Zusatz von Methanol eine Abnahme des Enolgehaltes. Sie führten dieses Ergebnis auf die Bildung eines "Keto-Methanolates" (10) zurück.

Sato und Kammori (11) isolierten dieses Halbacetal



und zeigten, daß das Hhfa auch mit höheren Alkoholen Halbacetale bildet, die allerdings nicht leicht isoliert werden können. Mit abnehmender Polarität des Alkohols, d.h. abnenmender Donatorstärke, wird die Tendenz mit Hhfa Halbacetale zu bilden geringer.
In unpolaren organischen Lösungsmitteln dagegen wie CCl_4 liegt das Hhfa wie als Reinsubstanz nur als Enol vor (12).

Jährend es beim Hacac keinen Hinweis für die Bildung eines gem-Diols gibt, wurde das gem-Diol des Htfa durch NMR-Messungen nachgewiesen. Es konnte allerdings nicht isoliert werden (12).

Die UV-Absorption des Hacac und seiner Fluorderivate wurde von Belford u.a. (13) untersucht (Tab.2.2.).

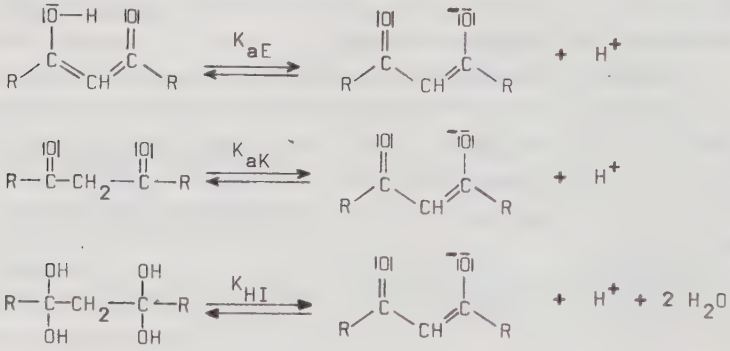
Tabelle 2.2. : Absorptionsmaxima einiger ß-Diketone in $CHCl_3$

ß-Diketon	$\lambda_{max} \cdot nm^{-1}$	$\varepsilon \cdot 10^{-3} \cdot cm^{-2} \cdot mol$
Hacac	280	9500
Htfa	284	10500
Hhfa	273	7800

Das gem-Diol des Hhfa zeigt keine Absorption im sichtbaren und im UV-Bereich.

2.1.2. Säure-Base-Gleichgewichte bei ß-Diketonen

In polaren Lösungsmitteln wie Wasser, die als Protonenakzeptor dienen können, dissoziiert das ß-Diketon unter Bildung des Enolat-Ions. Jede der möglichen Formen des ß-Diketons steht dabei in einem Gleichgewicht mit dem Enolat-Ion als konjugierter Base, wobei noch Gleichgewichte zwischen den undissoziierten Formen des Komplexbildners möglich sind.



Für das Gleichgewicht zwischen dem gem-Diol und dem Enolat-Ion ist die Bezeichnung Dissoziationsgleichgewicht nicht korrekt, denn pro Formelumsatz gehen auch zwei Wassermoleküle in die Reaktionsgleichung ein. In wäßriger Lösung ändert sich dadurch die Konzentration des Wassers praktisch nicht, sodaß dieses Gleichgewicht formal mit einer Dissoziationskonstante beschrieben werden kann.

Im allgemeinen werden die Dissoziationskonstanten durch Titration einer wäßrigen Lösung des Komplexbildners mit einer starken Base wie NaOH bestimmt. Dabei kann nicht zwischen den einzelnen undissoziierten Formen unterschieden werden. Da jede dieser Formen im Gleichgewicht mit dem Enolat-Ion steht, befinden sie sich notwendigerweise auch untereinander im Gleichgewicht.

Das Verhältnis der Konzentrationen der einzelnen neutralen Formen wird durch die Titration nicht verändert. Da dieses Verhältnis oft nicht bekannt ist, werden die Summen der Konzentrationen der undissoziierten Formen zusammengefaßt.

$$[HR] = [Enol] + [Keton] + [gem\text{-}Diol] \qquad (2.1)$$

Das Dissoziationsgleichgewicht kann dann einfacher geschrieben werden

$$HR \overset{K_a}{\rightleftharpoons} R^- + H^+$$

und für die Gesamt-Dissoziationskonstante K_a erhält man damit

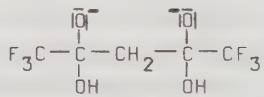
$$K_a = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]} \qquad (2.2.)$$

Aus K_a können die individuellen Dissoziationskonstanten K_{aE}, K_{aK} und K_{HI} errechnet werden, wenn die Anteile der einzelnen Formen an der Gesamtkonzentration [HR] bekannt sind (14). Während Acetylaceton in wäßriger Lösung zu 17% als Enol und zu 83% als Keton vorliegt (15), ist für Htfa und Hhfa der Anteil der einzelnen Formen nicht genau bekannt.
Für die Komplexbildung ist meist nur die Konzentration des Enolat-Ions von Bedeutung, sodaß es genügt, die Gesamt-Dissoziationskonstante K_a anzugeben. Diese nimmt in der Reihe vom Hacac zum Hhfa hin zu (Tab.2.3.).

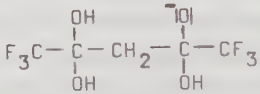
Tabelle 2.3. Dissoziationskonstanten einiger ß-Diketone bei 25°C und einer Ionenstärke I=0,1 (16)

ß-Diketon	Hacac	Htfa	Hhfa
pK_a	8,67	6,13	4,46

Der Elektronenmangel im Chelatring des Enols der fluorierten β-Diketone wird durch die Dissoziation beseitigt. Die Zunahme der Dissoziationskonstante mit der Anzahl der CF_3-Gruppen im β-Diketon zeigt die damit zunehmende Stabilität des Enolat-Ions.
Jones und Patel (17) stellten fest, daß mit dem Ersatz von CH_3- durch CF_3-Gruppen der Konzentrationsanteil des Enols abnimmt, während die Konzentration hydratisierter Formen des Ketons zunimmt.
Taft und Cook (18) führten die sehr langsam verlaufende Ionisierung des Hhfa darauf zurück, daß nur wenig des Hhfa als unhydratisiertes Keton vorliegt. Von Steward und van der Linden (19) wird dies dadurch erklärt, daß bei der Ionisierung des gem-Diols zunächst dessen doppelt geladenes Anion entsteht,



das dann langsam zum Enolat-Ion weiterreagiert. In einer Arbeit aus diesem Hause (20) wird als Zwischenstufe der Ionisierung das einfach geladene Anion des gem-Diols



angegeben, das auch zur Spaltung des Hhfa führen soll.
Die geringe Konzentration (2%) von Enol des Thenoyltrifluoracetons (Htta) in wäßriger Lösung wird ebenfalls auf die Bildung eines gem-Diols an der der CF_3-Gruppe benachbarten Keto-Gruppierung zurückgeführt (18).
Van Uitert u.a. (21) fanden, daß bei der Titration von β-Diketonen, die CF_3-Gruppen enthalten, fast die Hälfte des Komplexbildners zersetzt wird.
Das kann der Grund dafür sein, daß die in der Literatur gefundenen Werte für die Dissoziationskonstante des Hhfa in einem weiten Bereich schwanken (Tab.2.4.).

Tabelle 2.4. Vergleich der Literaturangaben für die Dissoziationskonstante des Hhfa in Wasser bei 25°C.

pK_a	K_a	Literatur
4,6	$2,5 \cdot 10^{-5}$	(13)
5,3	$5 \cdot 10^{-6}$	(17)
4,63	$2,34 \cdot 10^{-5}$	(22)
4,35	$4,46 \cdot 10^{-5}$	(23)
4,46	$3,47 \cdot 10^{-5}$	(16)
4,35	$4,46 \cdot 10^{-5}$	(18)
4,17	$6,76 \cdot 10^{-5}$	(24) in 50% Aceton

2.1.3. Komplexbildung mit β-Diketonen

Hexafluoracetylaceton ist in seiner Enolform ein äußerst wirksamer Komplexbildner. Selbst Edelstahlkapillaren von Mikroliterspritzen werden schon nach kurzer Zeit angegriffen, was an einer Rotfärbung, die der Farbe des Eisenkomplexes entspricht, erkennbar ist.
Sato und Kammori (11) untersuchten die Auflösungsgeschwindigkeit von Eisen mit verschiedenen β-Diketonen. Sie fanden, daß die CF_3-Gruppen enthaltenden β-Diketone Eisen mindestens zehnmal schneller auflösen als die nicht fluorierten Komplexbildner. Hhfa löst Eisen besonders schnell auf.
In wäßriger Lösung liegt das zu komplexierende Metall meist als Ion vor und die Komplexbildung erfolgt durch Reaktion mit dem Enolat-Ion.

$$M^{n+} + n R^- \xrightleftharpoons{\beta_n} MR_n$$

Die Bruttobildungskonstante ist gegeben durch

$$\beta_n = \frac{[MR_n]}{[M^{n+}][R^-]^n} \qquad (2.3.)$$

Für eine effektive Extraktion sollten die gebildeten Metallchelate möglichst stabil sein. Bei einem gegebenen Metall hängt die Stabilität seines Chelats von der Art des Komplexbildners ab. Im allgemeinen nimmt die Stabilität von Komplexen mit der Donatorstärke des Komplexbildners zu (Abb.2.1.).

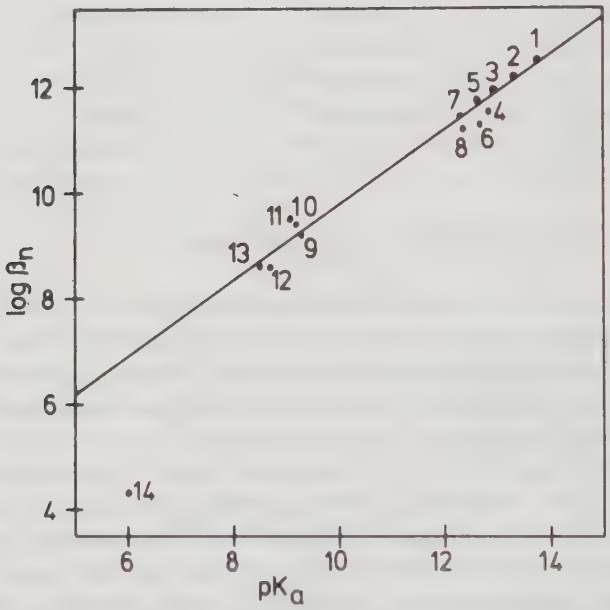


Abb.2.1. Stabilitätskonstanten von Kupferchelaten verschiedener β-Diketone als Funktion der pK$_a$-Werte der Komplexbildner in 75% Dioxan bei 25 °C (21)

1 Dibenzoylmethan
2 Thenoylbenzoylmethan
3 Furoylbenzoylmethan
4 Benzoylaceton
5 Dithenoylmethan
6 Acetylaceton
7 Thenoylfuroylmethan
8 Thenoylaceton
9 Naphthoyltrifluoraceton
10 Benzoyltrifluoraceton
11 Thenoyltrifluoraceton
12 Trifluoracetylaceton
13 Furoyltrifluoraceton
14 Hexafluoracetylaceton

In Abb.2.1. ist als Maß für die Donatorstärke der pK_a-Wert aufgetragen. Offensichtlich besteht eine lineare Beziehung zwischen dem Wert von $\log(\beta_n)$ und dem pK_a-Wert. Nur der Komplex des Hhfa ist weit weniger stabil als es nach der linearen Beziehung für dessen Dissoziationskonstante zu erwarten wäre.
Die Existenzbereiche der Chelate mehrwertiger Kationen werden mit zunehmender Säurestärke des Komplexbildners zu niedrigeren pH-Werten hin verschoben, obwohl nach Abb.2.1. die Stabilität der Komplexe mit der Säurestärke abnimmt. Die Ursache dafür liegt in der höheren Konzentration an Chelat-Anionen, die im Gegensatz zum "Protonenchelat" (25) nach Gl.(2.3) beim Metallchelat mit der n-ten Potenz eingeht. Mit steigender Ligandenzahl n hat dieser Effekt stärkeren Einfluß. Man verwendet deshalb bevorzugt saure Komplexbildner.

2.2. Extraktion von Metallchelaten der ß-Diketone

2.2.1. Verteilung der ß-Diketone zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser

Die Verteilung von gelösten Stoffen zwischen zwei begrenzt mischbaren Flüssigkeiten kann durch den Nernstschen Verteilungssatz beschrieben werden. Er besagt, daß sich der gelöste Stoff mit einem konstanten Verhältnis der Aktivitäten, das als Verteilungskoeffizient K_N bezeichnet wird, auf die beiden Phasen verteilt.

$$K_N = \frac{a_1}{a_2} \qquad (2.4)$$

Die ß-Diketone können als Enol, Keton oder gem-Diol vorkommen. Die Verteilung jeder dieser Formen kann durch einen Verteilungskoeffizienten beschrieben werden. Es ist jedoch schwer diese einzeln zu messen, da meist ein Gemisch mehrerer Formen vorliegt. Deshalb wird eine Verteilungskonstante K_{DR} definiert, die das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen der undissoziierten Formen in beiden Phasen angibt (26).

$$K_{DR} = \frac{[HR]_{org}}{[HR]} \qquad (2.5.)$$

Dabei gilt für die Gesamtkonzentration des undissoziierten Komplexbildners in der organischen Phase, ähnlich wie für die der wäßrigen Phase (Gl.2.1)

$$[HR]_{org} = [Enol]_{org} + [Keton]_{org} + [gem\text{-}Diol]_{org} \qquad (2.6)$$

Für die Bildung von Assoziaten gibt es bei den gebräuchlichen ß-Diketonen und den üblichen Konzentrationen von 0,1 mol/l keinen Hinweis. Die Verteilungskonstante K_{DR} ist nämlich konzentrationsabhängig wenn Assoziationsgleichgewichte auftreten.

Der Verteilungskoeffizient K_{NI} des Enolat-Ions ist sicher nicht sehr verschieden von Null. Wegen seiner Ladung liegt es nur in der wäßrigen Phase vor.
Bei niedrigen pH-Werten, bei denen der Komplexbildner auch in der wäßrigen Phase nur in seiner undissoziierten Form vorliegt, kann die Verteilungskonstante K_{DR} bestimmt werden (Tab.2.5.).

Tabelle 2.5. Verteilungskonstanten einiger β-Diketone zwischen $CHCl_3$ und Wasser bei 25°C, pH 2 und einer Ionenstärke von I=0,1 (16)

β-Diketon	Hacac	Htfa	Hhfa
K_{DR}	23	1,9	0,02

Die in Tab.2.5. angegebenen Werte sagen nichts aus über die individuellen Verteilungskoeffizienten von Enol, Keton oder gem-Diol. Sie können jedoch aus K_{DR} berechnet werden, wenn, wie beim Hacac, die Anteile der einzelnen Formen in jeder der beiden Phasen bekannt sind.
Mit steigendem Fluorgehalt der β-Diketone wird die Verteilungskonstante kleiner, d.h. deren Löslichkeit in Wasser wird größer. Das kann seine Ursache in der Bildung von gem-Diolen haben, die in Wasser gut löslich sind und mit steigendem Fluorgehalt stabiler werden.
Bei einer Erhöhung des pH-Werts der wäßrigen Phase wird die Konzentration des undissoziierten Komplexbildners aufgrund seiner Dissoziation kleiner. Damit verschiebt sich das Verteilungsgleichgewicht auch beim Hacac und Htfa in Richtung wäßrige Phase, denn das Enolat-Ion ist nicht in der organischen Phase löslich.
Solange keine Zersetzung auftritt bleibt die Gesamtmenge des Komplexbildners in beiden Phasen erhalten. Haben beide Phasen gleiches Volumen, so können die Mengen der einzelnen Formen des β-Diketons durch ihre Konzentrationen ersetzt werden.
Die Gesamtkonzentration c_{ges} setzt sich zusammen aus

$$c_{ges} = [HR]_{org} + [HR] + [R^-] \qquad (2.7)$$

Durch Einsetzen von Gl.(2.2) und (2.5) erhält man nach Auflösen für die Konzentration an Enolat-Ion

$$[R^-] = c_{ges} \frac{K_a}{K_a + [H^+](K_{DR} + 1)} \qquad (2.8.)$$

Nach Gl.(2.8) kann bei einem gegebenen Komplexbildner nur durch Erhöhung des pH-Werts $[R^-]$ bis zum Grenzwert c_{ges}, der eingesetzten Konzentration, gesteigert werden.

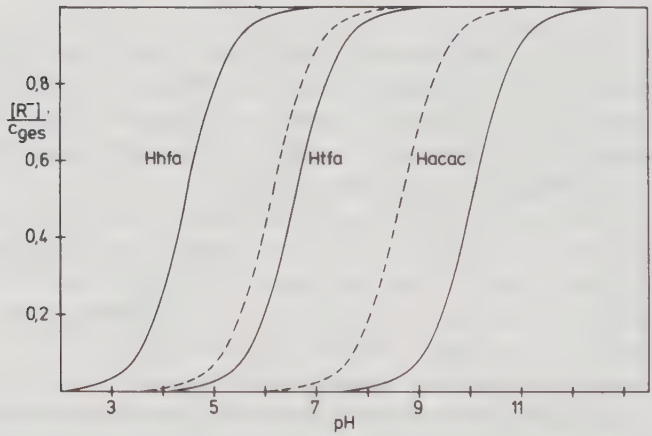


Abb.2.2. Abhängigkeit der Konzentration an Enolat-Ion vom pH-Wert. Berechnet mit den Daten aus den Tabellen 2.3. und 2.5.
——— = nach Gl.(2.8)
---- = Komplexbildner befindet sich nur in der wäßrigen Phase ($K_{DR} = 0$)

Beim Hhfa ist K_{DR} so klein, daß sich die Konzentration an Enolat-Ion in der wäßrigen Phase durch den Kontakt mit der organischen Phase nicht verändert.

2.2.2. Verteilung von Metallchelaten zwischen organischen Lösungsmitteln und Wasser

Die bei der Extraktion von Metallchelaten stattfindenden Reaktionen sind für das einfachste Modell in Abb.2.3. dargestellt (26).

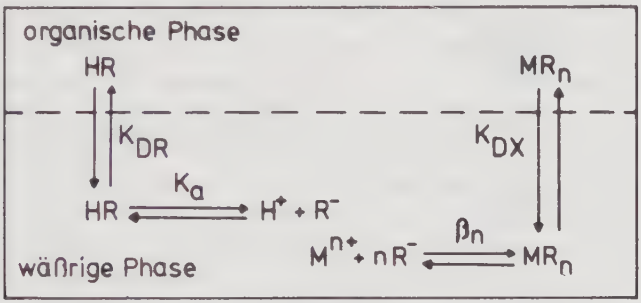


Abb.2.3. Vereinfachter Reaktionsablauf bei der Extraktion von Metallchelaten

Nebenreaktionen am Metallion und am Komplexbildner, sowie die Bildung von Komplexzwischenstufen werden dabei vernachlässigt.
Für die Verteilung des Metallchelats kann wie für den Komplexbildner eine Verteilungskonstante angegeben werden.

$$K_{DX} = \frac{[MR_n]_{org}}{[MR_n]} \qquad (2.9.)$$

Als Maß für die Verteilung des Metalls auf beide Phasen wird das Verteilungsverhältnis D definiert, das das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen des Metalls in beiden Phasen angibt.

$$D = \frac{|M|_{org}}{|M|} \qquad (2.10.)$$

Man wählt bevorzugt Komplexbildner deren Metallchelate sich gut in der organischen Phase lösen, d.h. K_{DX} soll sehr groß sein. Die Konzentration des Chelats in der wäßrigen Phase ist dann vernachlässigbar klein. In der wäßrigen Phase wird das Metall vorwiegend als Ion vorliegen. Aus Gl.(2.10) wird dann

$$D = \frac{[MR_n]_{org}}{[M^{n+}]} \qquad (2.11.)$$

Durch Einsetzen der Gl.(2.3) und (2.9) erhält man daraus

$$D = K_{DX} \cdot K_f \cdot [R^-]^n \qquad (2.12.)$$

oder

$$\log D = \log(K_{DX} K_f) + n \log [R^-] \qquad (2.12.1)$$

Gl.(2.12) zeigt, daß die einzige Variable in einem gegebenen Extraktionssystem die Konzentration der komplexbildenden Spezies $[R^-]$ ist. Um hohe Extraktionsausbeuten zu erzielen, sollten möglichst saure Komplexbildner verwendet werden, die stabile und gut in der organischen Phase lösliche Chelate bilden.
Wenn die Änderung von $[R^-]$ durch die Komplexbildung vernachlässigbar klein ist, also ein großer Überschuß des Komplexbildners verwendet wird, so können aus der Zunahme von log D mit log $[R^-]$ das Produkt $K_{DX} \cdot \beta_n$ und n bestimmt werden.
Anstelle des Verteilungsverhältnisses D wird oft die Extraktionsausbeute angegeben. Beide stehen in folgendem Zusammenhang.

$$\%E = \frac{100\,D}{D + V_W / V_O} \qquad (2.13.)$$

V_w und V_{org} bezeichnen das Volumen der wäßrigen bzw. der organischen Phase, die in den meisten Fällen gleich groß gewählt werden.

Treten Nebenreaktionen am Metallion auf, wie z.B. die Bildung von Hydroxokomplexen oder ist der Komplex merklich in Wasser löslich, so muß Gl.(2.12) erweitert werden. Diese Sonderfälle werden bei den Ergebnissen behandelt, wo diese Komplikationen nicht unberücksichtigt bleiben dürfen.

Die am ausführlichsten untersuchten Komplexbildner unter den ß-Diketonen sind Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan und Thenoyltrifluoraceton. Ihre Anwendbarkeit für die Extraktion vieler Metalle ist bereits in Monographien beschrieben worden (1,27,28,29).
Über die Extraktion mit Htfa als Komplexbildner sind erst in neuerer Zeit im Hinblick auf die Gaschromatographie des Extrakts Untersuchungen durchgeführt worden. So wurden Al, Ga und In als Trifluoracetylacetonate quantitativ extrahiert und anschließend gaschromatographisch bestimmt (30). Eisen und Kupfer konnten ebenfalls mit Trifluoracetylaceton extrahiert und gaschromatographisch quantitativ bestimmt werden (31). Die Extraktion von Beryllium erfolgt mit Hhfa als Komplexbildner mit weit geringerer Ausbeute als mit Htfa (32).
Die Trifluoracetylacetonate und Hexafluoracetylacetonate von Metallen, deren Koordinationssphäre durch die Komplexbildner abgesättigt ist, zeigen unter den ß-Diketonen die besten Eigenschaften für die Gaschromatographie, doch sind die erreichbaren Extraktionsausbeuten in vielen Fällen nicht besonders groß. Vor allem Hexafluoracetylacetonate von z.B. Zn oder Co, die noch koordiniertes Wasser enthalten, sind kaum extrahierbar.
Diese Komplexe spalten außerdem das koordinierte Wasser bei höheren Temperaturen undefiniert wieder ab, was die gaschromatographische Analyse erschwert oder ganz unmöglich macht.

2.2.3. Kinetik der Extraktion von Metallchelaten

Die Zeit in der das Gleichgewicht bei der Extraktion erreicht wird hängt ab von der Geschwindigkeit der Komplexbildung in der wäßrigen Phase und der Transfergeschwindigkeit des Komplexes in die organische Phase, wobei die Geschwindigkeit des Transfers durch den Grad der Vermischung beider Phasen verändert werden kann (28). In erster Linie ist die Komplexbildungsgeschwindigkeit vom zu extrahierenden Metallion und vom Komplexbildner abhängig. Stark hydratisierte Metallionen wie Ni^{2+}, Co^{2+} und Cr^{3+} reagieren nur sehr langsam mit den meisten Komplexbildnern (1).

Bei Chelat-Extraktionssystemen ist die Einstellung des Keto-Enol-Gleichgewichts oft der langsamste Schritt bei der Bildung des Komplexes (33).

Wie für ähnliche Extraktionssysteme (34,35,36) ist bei der Extraktion von Zink mit Dithizon in $CHCl_3$ die Bildung eines 1:1-Komplexes in der wäßrigen Phase geschwindigkeitsbestimmend (37). Rührzellenversuche ergaben jedoch für das gleiche Extraktionssystem, daß die Komplexbildung an der Phasengrenze stattfindet und die Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff als organischer Phase bedeutend schneller erfolgt (38).

Bei der Extraktion von Zink mit Hacac in $CHCl_3$ wurde gefunden, daß der Transfer des neutralen Komplexes von der wäßrigen in die organische Phase die Geschwindigkeit des Extraktionsvorgangs bestimmt (39).

Die bisher ausführlichsten Untersuchungen über die Kinetik der Extraktion wurden von Sekine u.a. durchgeführt. Sie fanden, daß bei der Extraktion von Be mit Thenoyltrifluoraceton (Htta) in CCl_4 aus perchlorsäurehaltigen wäßrigen Phasen die Bildung des 1:1-Komplexes geschwindigkeitsbestimmend ist, während mit Methylisobutylketon als organischer Phase neben dem ersten Vorgang auch Ionenpaar-Verbindungen vom Typ $(BeCl)^+(ClO_4)^-$ in die organische Phase extrahiert werden, wo sie dann mit dem Chelatbildner reagieren (40).

Bei der Extraktion von Eisen mit Htta in CCl_4 ist bei hohen pH-Werten die Bildung des 1:1-Komplexes mit dem Enolat-Ion und bei niedrigen pH-Werten mit dem undissoziierten Komplexbildner geschwindigkeitsbestimmend (41).
Mit Methylisobutylketon als organischer Phase erfolgt dieser Vorgang schneller (42). Sie gelangten bei der Extraktion von Eisen in CCl_4 mit einer Reihe von Komplexbildnern, darunter auch Hacac, Htfa und Hhfa zu dem Schluß, daß wahrscheinlich die Reaktion des $Fe(OH)^{2+}$ mit dem undissoziierten Komplexbildner die Geschwindigkeit des Gesamtvorgangs bestimmt (43).
Die meisten Autoren finden, daß die Komplexbildung in der wäßrigen Phase über die Reaktion des Metallions mit dem Enol oder dem Enolat-Ion erfolgt.

2.2.4. Möglichkeiten zur Steigerung der Extraktionsausbeute

2.2.4.1. Veränderungen am Komplexbildner

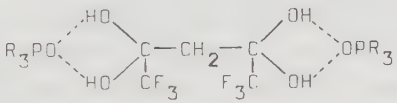
Es wurden bereits viele Versuche unternommen durch Veränderungen am Komplexbildner selbst zu leicht extrahierbaren und flüchtigen Metallchelaten zu kommen.
Ersetzt man die CF_3-Gruppen durch höhere Perfluoralkangruppen, so wird die Tendenz der β-Diketone ein gem-Diol zu bilden erniedrigt. So reagiert 1,1,1,2,2,3,3,7,7,7,-dekafluor-4,6-heptandion bei Raumtemperatur nicht mehr mit Wasser. Damit nimmt auch die Dissoziationskonstante der β-Diketone zu. Es werden bei der Extraktion von Zink 10 bis 1000 mal höhere Verteilungsverhältnisse erreicht als mit Htfa oder Hhfa (24).
Ein anderer erfolgversprechender Weg, die Extraktionseigenschaften zu verbessern, liegt in der Verwendung von Thioderivaten der β-Diketone (44). Mit dem Ersatz des harten Liganden Sauerstoff durch den weichen Liganden Schwefel wird nach der Theorie der harten und weichen Säuren und Basen (45) unter Beibehalt des Chelatrings mit vielen Übergangsmetallen eine höhere Bindungsstärke erreicht.

Nickel kann mit Monothiotrifluoracetylaceton gut extrahiert und noch in einer Konzentration von 0,01 ppm gaschromatographisch nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze liegt bei $5 \cdot 10^{-11}$g Ni. Allerdings werden die Chelate des Cu und Co mitextrahiert, die nicht ausreichend thermisch stabil sind. Es entstehen breite Zersetzungspeaks, die die Auswertung des Gaschromatogramms erschweren.
Substituiert man die Enol-Gruppe durch eine Amino-Gruppe, so erhält man β-Ketoamine, die allerdings nur mit Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+} und Pt^{2+} stabile Komplexe bilden. Diese können jedoch bei ca. 170°C gaschromatographisch bestimmt werden (46).
Es gibt viele Möglichkeiten durch Substitutionen an der Stammverbindung Acetylaceton Komplexbildner darzustellen, die den jeweiligen Anforderungen an seine Eigenschaften genügen. Der optimale Komplexbildner scheint jedoch noch nicht gefunden worden zu sein.

2.2.4.2. Synergistische Extraktion

Bei der Extraktion von Metallionen, deren Ladung durch den Chelatbildner neutralisiert wird, die aber noch über freie Koordinationsstellen verfügen, werden diese in einfachen Systemen durch Wasser besetzt. In Extraktionssystemen, die Verbindungen mit stärkeren Donatoreigenschaften als Wasser wie Ketone, Alkohole, Amine, Organophosphorverbindungen usw. enthalten, wird das koordinierte Wasser durch den stärkeren Donator verdrängt. Es bilden sich stabilere Addukte, die meist auch besser in der unpolaren Phase löslich sind. Dieses Zusammenwirken von Komplexbildner und Adduktbildner wird als Synergismus bezeichnet (27).
Aufgrund dieses synergistischen Effekts konnten die Isobutylamin-Addukte der Trifluoracetylacetonate von Pd, Cu, Ni, Co, Zn und Cd quantitativ extrahiert werden (47). Es gelang jedoch nicht diese Addukte gaschromatographisch zu analysieren (24).

In anderen Extraktionssystemen werden Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Tributylphosphat (TBP) als neutrale Extraktionsmittel eingesetzt. Bei der Extraktion von Zink und Kupfer mit Hacac, Htfa und Hhfa nimmt die Stabilität der Komplexe vom Hacac zum Hhfa hin ab, während die Stabilität der Addukte mit TOPO oder TBP in der gleichen Reihenfolge zunimmt (48). Lanthanidenelemente können bei Anwesenheit von TBP schnell und quantitativ in Cyclohexan extrahiert werden, wobei die Komplexe des Hhfa thermisch stabiler sind als die des Htfa (49).
Bei der Extraktion von Eisen mit Hhfa und TBP wird Fe^{2+} als $Fe(hfa)_2(TBP)_2$ und Fe^{3+} als $Fe(hfa)_3(TBP)$ in die organische Phase überführt (50).
Im Extraktionssystem Hhfa-TBP wird bei höheren pH-Werten Natrium in Form eines Ionenaggregats in Cyclohexan extrahiert (51). Bei Anwesenheit von TOPO oder TBP im Extraktionssystem wird das gem-Diol des Hhfa teilweise in die organische Phase überführt (50). Dadurch wird der Synergismus zerstört. Die Ursache dafür liegt in der Bildung eines Addukts zwischen dem gem-Diol und TOPO oder TBP (51).



3. Experimente

3.1. Extraktionsapparatur

Die herkömmlichen Methoden, Extraktionsausbeute-Kurven nach dem Batch-Verfahren aufzunehmen, bei denen für jeden Punkt einer Kurve getrennt Lösungen angesetzt werden müssen, sind zeitraubend und auch teuer. Die Kosten für die Fluorderivate des Acetylacetons und für die Radioisotope, die als Indikatoren verwendet werden, sind nicht unerheblich.

Es wurde deshalb bereits vor einiger Zeit eine Apparatur (AKUFVE = schwedische Abkürzung für "Apparatur zur kontinuierlichen Messung von Verteilungsverhältnissen bei der Lösungsmittelextraktion) konstruiert(52), die es erlaubt, mit nur einem Extraktionsvolumen eine Kurve aufzunehmen, die z.B. die Abhängigkeit der Extraktionsausbeute vom pH-Wert beschreibt. Dabei werden beide Phasen in einer Mischkammer gemischt, anschließend in einer Zentrifuge getrennt und an Meßstellen vorbeigeführt, bevor sie nach Zugabe von Reagenz, zur Messung des nächsten Punktes einer Kurve, wieder in die Mischkammer gelangen. Diese Apparatur kann vollautomatisch betrieben werden. Die Anwendbarkeit des AKUFVE zum Studium verschiedener bei der Extraktion interessierender Vorgänge ist in mehreren Arbeiten gezeigt worden (53,54,55). Dieses Gerät ist vielseitig verwendbar, erfordert jedoch einen hohen Investitionsaufwand. Es hat außerdem den Nachteil, daß die Flüssigkeiten an verschiedenartigen, großen Oberflächen vorbeiströmen müssen, die nicht immer völlig chemisch inert gestaltet werden können.

Deshalb wurde eine Extraktionsapparatur entwickelt, die keinen großen Aufwand erfordert, die Aufnahme von Extraktionskurven mit nur einem Extraktionsvolumen gestattet und in der die beiden Phasen nur mit Glas und Teflon in Berührung kommen (56,57).

3.1.1. Aufbau der Extraktionsapparatur

Bei der zu beschreibenden Apparatur verbleiben beide Phasen in einem Gefäß. Durch einen Trennkörper werden sie räumlich getrennt, wonach zwar die Aktivitäten beider Phasen gemessen, aber auch zur Aufnahme eines weiteren Punktes einer Extraktionskurve wieder gemischt werden können (Abb.3.1.).

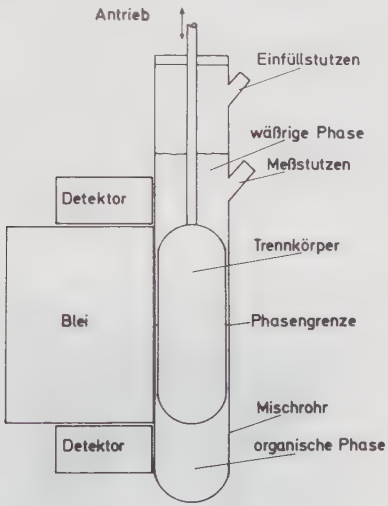


Abb.3.1. Schematischer Aufbau der Extraktionsapparatur

Werden Gamma-Strahler, die die Glaswand leicht durchdringen, als Indikatoren verwendet, so können die Detektoren außerhalb des Mischrohrs angebracht werden. Beide Phasen können zur Messung im Rohr verbleiben. Sie werden dazu in ihren hauptsächlichen Volumenteilen durch den Trennkörper getrennt. Die räumliche Trennung beider Phasen ist notwendig, weil die Aktivität einer Phase ohne große Beeinflussung durch die der anderen Phase gemessen werden soll.

Deshalb befindet sich auch zwischen den Detektoren über die gesamte Länge des Trennkörpers eine Bleiabschirmung. Dadurch wird gewährleistet, daß die Zählrate eines Detektors hauptsächlich von der Aktivität der zu messenden Phase bestimmt wird.
Die Abmessungen von Glasrohr und Trennkörper wurden so gewählt, daß Volumina von 2 x 50 ml verwendet werden können. Durch Zugabe von ca. 50 ul Reagenzlösung pro Punkt einer Extraktionskurve wird das Volumen nur unerheblich verändert. Der Trennkörper und die Bleiabschirmung haben eine Länge von 20 cm. Das Glasrohr hat einen Innendurchmesser von 35 mm, der Außendurchmesser des Teflon-Trennkörpers ist 1 mm kleiner. Damit ergibt sich die Höhe einer Phase im Glasrohr zu 50 mm und das Totvolumen zwischen Glaswand und Trennkörper zu 10%. Der Spalt zwischen Glaswand und Trennkörper wurde so eng gewählt, um das Totvolumen möglichst klein zu halten.

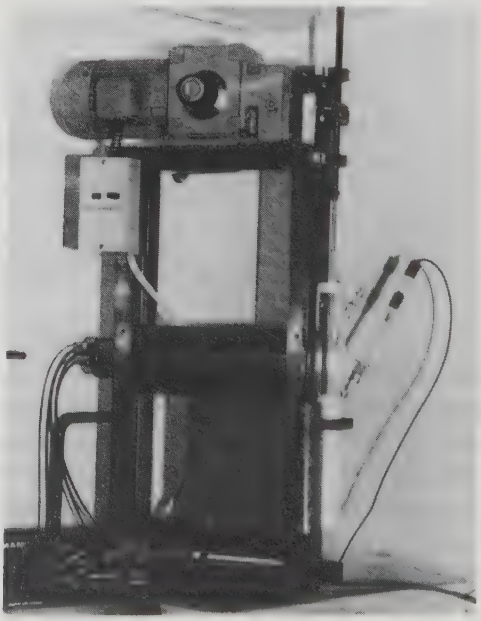


Abb.3.2. Extraktionsapparatur

Als Detektoren wurden zwei 3"x3" NaJ(Tl)-Szintillationszähler eingebaut und über Einkanaldiskriminatoren mit der Zählelektronik verbunden. Die Einstellung der Diskriminatoren erfolgte durch Vergleich eines Pulser-Signals auf je einer Seite des zu messenden Photopeaks, der zuvor mit einem Vielkanalanalysator aufgenommen worden war.
Der pH-Wert wurde mit einer Mikroeinstabmeßkette gemessen, die über den Meßstutzen in die leichtere wäßrige Phase eintauchte.
Der Trennkörper, der gleichzeitig als Mischkörper dient, wird von einem Elektromotor (0,18kW) über ein stufenlos regelbares Getriebe (22-220 Umdr./min) angetrieben. Die Drehbewegung wird über eine Kreuzschleife in eine Auf- und Abbewegung übertragen.

3.1.2. Funktionsweise der Extraktionsapparatur

Bei jeder Umdrehung des Getriebes legt der Trennkörper zweimal einen Weg von 7,5 cm zurück. Durch die Vertikalbewegung des Trennkörpers werden die begrenzt mischbaren Phasen in innigen Kontakt gebracht. Bewegt sich der Trennkörper im Rohr, so muß die von ihm verdrängte Flüssigkeit zwischen Rohrwand und Kolben vorbeifließen. Die Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist dabei entsprechend dem Verhältnis von Querschnittsfläche des Trennkörpers und Spaltfläche ca. 17 mal größer als die des Kolbens. Der Trennkörper kommt während des Mischvorgangs am oberen und unteren Totpunkt, den Umkehrpunkten der Vertikalbewegung, zur Ruhe und hat seine größte Geschwindigkeit beim Durchlaufen der Mittelstellung.
Die strömenden Flüssigkeiten wirken wegen ihrer Reibungswiderstände der Bewegung des Kolbens entgegen. Bei einer Drehzahl des Getriebes von 40 min^{-1} wird dadurch die mechanische Belastung der Apparatur kritisch. Für die gewählten Abmessungen stellt diese Drehzahl die maximal mögliche dar, wenn eine Zerstörung der Apparatur vermieden werden soll.

Während des Mischvorgangs fließt ein Teil der Flüssigkeit einer Phase mit hoher Geschwindigkeit in die andere Phase und vermischt sich mit ihr. Der Grad der Durchmischung, der von der Drehzahl des Getriebes abhängt, läßt sich bei Verwendung gefärbter Phasen visuell abschätzen. Bei einer Drehzahl von 30 min^{-1} sind während des Mischvorgangs kaum mehr Farbunterschiede zu erkennen. Die Flüssigkeiten haben bei dieser Drehzahl eine Maximalgeschwindigkeit von 200 cm/sec und liegen damit bei der gegebenen Geometrie noch im laminaren Strömungsbereich.
Nach einer vorgegebenen Mischzeit genügt meist eine Trennzeit von ca. 1 min um eine vollständige Trennung beider Phasen zu erreichen. Mittels eines Handrads am Motor läßt sich die Trennlinie genau in die Mitte der Bleiabschirmung einstellen.
Danach kann die Aktivitätsmessung erfolgen. Nach Zugabe einer kleinen Menge Reagenzlösung wird der Gesamtvorgang zur Messung des nächsten Punktes einer Kurve wiederholt.

3.1.3. Messung von Verteilungsverhältnissen

Bevor Experimente mit der Extraktionsapparatur durchgeführt werden können, müssen erst die Detektoren geeicht werden. Die Zählraten der Detektoren können in folgende Einzelbeiträge aufgegliedert werden.

$$Z_o = w_{o,o} \cdot A_o + w_{u,o} \cdot A_u + Z_{on} \quad (3.1)$$

$$Z_u = w_{u,u} \cdot A_u + w_{o,u} \cdot A_o + Z_{un} \quad (3.2)$$

Dabei bedeuten:

Z = Zählrate
A = Aktivität
w = Zählausbeute

Index o für obere Phase
u für untere Phase
n Nulleffekt

Es kann besonders bei hohen Aktivitätsunterschieden nicht ausgeschlossen werden, daß die Aktivität einer Phase in geringem Ausmaß die Zählrate des Detektors für die zu messende Phase erhöht. Deshalb wurden zunächst die Zählraten bestimmt, die sich ergeben, wenn sich die gesamte Aktivität in einer Phase befindet. Dies entspricht den extremsten Verteilungsverhältnissen. Am Beispiel des ^{65}Zn (1115keV) wurde versucht die Zählausbeuten $w_{o,u}$ und $w_{u,o}$ zu bestimmen (Tab.3.1.).

Tabelle 3.1. Gemessene Zählraten für extreme Verteilung von ^{65}Zn(4 nCi/ml) bei 11 h Meßzeit

	radioaktive Lsg. nur oben	radioaktive Lsg. nur unten
Nulleffekt oben	215904	215904
Zählrate oben	4060731	217430
Zählrate unten	199292	4315643
Nulleffekt unten	200738	200738

Dieses Beispiel zeigt, daß der Einfluß der Aktivität einer Phase auf die Zählrate des Detektors für die andere Phase innerhalb der Zählstatistik vernachlässigt werden kann, denn die Unterschiede zum Nulleffekt sind sehr gering. Dies kann sich bei höheren spezifischen Aktivitäten ändern. Bei den Extraktionsexperimenten können die Zählzeiten allerdings nicht so groß gewählt werden wie im obigen Beispiel. Dadurch wird der statistische Zählfehler größer.
Wenn die Produkte $w_{u,o} \cdot A_u$ und $w_{o,u} \cdot A_o$ vernachlässigt werden können, erhält man für die anderen Zählausbeuten

$$w_{o,o} = \frac{Z_{og} - Z_{on}}{A_{ges}} \quad (3.3) \qquad w_{u,u} = \frac{Z_{ug} - Z_{un}}{A_{ges}} \quad (3.4)$$

Index g : Zählrate, wenn Gesamtaktivität in einer Phase

Das Verteilungsverhältnis wird beschrieben durch das Verhältnis der Metallkonzentrationen in beiden Phasen und kann hier durch das Verhältnis der Aktivitäten ersetzt werden.

$$D = \frac{A_u}{A_o} \qquad (3.5)$$

Durch Einsetzen der Gl.(3.1) bis (3.4) erhält man, wenn $w_{u,o} \cdot A_u \approx 0$ und $w_{o,u} \cdot A_o \approx 0$

$$D = \frac{Z_{og} - Z_{on}}{Z_{ug} - Z_{un}} \cdot \frac{Z_u - Z_{un}}{Z_o - Z_{on}} \qquad (3.6)$$

Für die Standardabweichung des Verteilungsverhältnisses erhält man daraus

$$\frac{\sigma_D^2}{D^2} = \frac{Z_{og} + Z_{on}}{(Z_{og} - Z_{on})^2} + \frac{Z_{ug} + Z_{un}}{(Z_{ug} - Z_{un})^2} + \frac{Z_u + Z_{un}}{(Z_u - Z_{un})^2} + \frac{Z_o + Z_{on}}{(Z_o - Z_{on})^2} \qquad (3.7)$$

Die Verteilungsverhältnisse lassen sich am genauesten bei D = 1 bestimmen. Mit zunehmendem und abnehmendem Verteilungsverhältnis nimmt der durch die Standardabweichung beschriebene Fehler zu.
Absolut gesehen können die Verteilungsverhältnisse umso genauer gemessen werden, je größer die eingesetzte Aktivität ist. Das Verhältnis der durch die Aktivität verursachten Zählrate zum Nulleffekt ist entscheidend.
Allerdings gibt es neben elektronischen Problemen und den Strahlenschutzvorschriften noch andere begrenzende Faktoren. Die Trennung beider Phasen gelingt nie ganz vollständig. Außerdem kann eine Adsorption von Radioisotopen an den Gefäßwänden und am Trennkörper nicht ausgeschlossen werden. Die Verteilungsverhältnisse können nach den mit der Extraktionsapparatur gemachten Erfahrungen im Bereich von 100 bis 0,01 mit genügender Genauigkeit angegeben werden.

3.2. Extraktionsversuche

3.2.1. Extraktion im Gleichgewicht

Für die Analyse von Metallen wird eine möglichst quantitative Extraktion angestrebt. Die Extraktionsausbeute ist stark vom pH-Wert abhängig. Es wurden deshalb Extraktionsausbeute-pH-Kurven für die Metalle Zink und Scandium mit Hacac, Htfa und Hhfa aufgenommen.
Die Drehzahl des Getriebes der Extraktionsapparatur wurde dabei konstant bei 30 min^{-1} gehalten. Die minimale Mischzeit bei der Extraktion im Gleichgewicht war 1 min. Falls erforderlich wurden auch längere Mischzeiten gewählt. Nach dem Mischen konnten sich die beiden Phasen während 1 min gut trennen, wonach die Messung mit einer Meßzeit von meist 200 sec begonnen wurde.
Die Extraktionsausbeute-pH-Kurven wurden bei niedrigen pH-Werten ab etwa pH 1,5 begonnen. Nach Aufnahme eines Punktes einer Kurve wurde der pH-Wert durch tropfenweise Zugabe von NaOH-Lösung erhöht. Dieser Vorgang wurde solange fortgeführt, bis keine Erhöhung der Extraktionsausbeute mit dem pH-Wert mehr erkennbar war.
Der pH-Wert der wäßrigen Phase konnte auch während des Mischvorgangs gemessen werden. Es wurde deshalb solange gemischt, bis sich ei stabiler pH-Wert eingestellt hatte. In den meisten Fällen erfolgte dies bereits nach Mischzeiten unter einer Minute. Bei der Extraktion mit Hhfa im Bereich von pH 4 bis pH 7 wurde ein konstanter pH-Wert jedoch erst nach Mischzeiten bis zu 30 min erreicht.
Das Volumen beider Phasen betrug den Abmessungen der Apparatur entsprechend je 64 ml. Als organische Phase wurde immer Chloroform verwendet, weil sich darin die stärker polaren Komplexe des Hhfa gut lösen sollten.
Der Komplexbildner wurde vor Versuchsbeginn in der organischen Phase gelöst. Seine Konzentration wurde zu 0,1 mol/l gewählt. Die wäßrige Phase wurde mit dem Tracer und dem zu extrahierenden Metall beschickt.

Vor Beginn der Extraktion wurde die Ionenstärke der wäßrigen Phase mit $HClO_4$ auf 0,1 eingestellt. Es wurde ohne Puffer gearbeitet.
Die Metallkonzentrationen wurden möglichst klein gehalten und bei der Extraktion von Scandium der reine käufliche Tracer verwendet. Durch Verdünnung ergab sich die Konzentration in der wäßrigen Phase zu 37,5 ng Sc/ml. Der radioaktive Indikator war hier ^{46}Sc mit einer spezifischen Aktivität von 2,2 nCi/ml. Gemessen wurden die Gamma-Linien bei 889 keV und 1121 keV. Bei der Extraktion von Zink wurde mit einer Metallkonzentration von 1 µg Zn/ml gearbeitet. Als Radioisotop wurde ^{65}Zn mit seiner Gamma-Linie bei 1115 keV und einer spezifischen Aktivität von 20 nCi/ml verwendet.

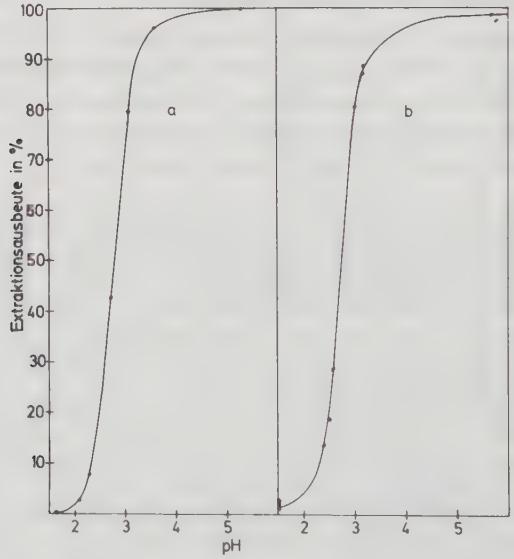


Abb.3.3. Vergleich der Extraktionsverfahren
a : Extraktionsapparatur b : Batch-Verfahren
Extraktion von Sc^{3+} mit Htfa in $CHCl_3$

Einen Vergleich zwischen den mit der Extraktionsapparatur erzielten Ergebnissen und denen aus dem herkömmlichen Batch-Verfahren ermöglicht Abb.3.3. Die Kurven zeigen nur geringfügige Unterschiede. Offensichtlich können sehr hohe und sehr niedrige Extraktionsausbeuten mit der Extraktionsapparatur genauer gemessen werden. Der Hauptunterschied liegt im Aufwand an Zeit und Material, der bei der mit der Extraktionsapparatur erhaltenen Kurve bedeutend niedriger ist.

3.2.2. Kinetik der Extraktion

Während beim Batch-Verfahren, wo mehrere Proben gleichzeitig längere Zeit geschüttelt werden, die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichts groß sein kann, ist für den optimalen Einsatz der Extraktionsapparatur eine möglichst kurze Zeit der Gleichgewichtseinstellung vorteilhaft. Bei der Extraktionsapparatur werden die einzelnen Punkte, im Gegensatz zum Batch-Verfahren, nacheinander aufgenommen. Wenn die Gleichgewichtseinstellung viel Zeit in Anspruch nimmt, summiert sich hier der Zeitaufwand. Deshalb ist bei der Anwendung der Extraktionsapparatur die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung von besonderem Interesse.
Bei den Versuchen zur Extraktionskinetik wurden als wäßrige Phasen Pufferlösungen verwendet. Die Mischintervalle lagen hier bei 5 und 10 sec. Größere Mischzeiten ergeben wenig Information, weil die Extraktion meist ziemlich schnell verläuft. Kleinere Mischzeiten sind nicht ratsam, weil der Trennkörper für einen Hub 1 sec Zeit braucht. Der Durchmischungsgrad pro Hub dürfte auch davon abhängen, ob sich der Trennkörper nach oben oder nach unten bewegt. Um eine mittlere Durchmischung zu erreichen, die für die Reproduzierbarkeit wichtig ist, sollte der Trennkörper während des Mischintervalls einige Auf- und Abbewegungen durchführen. Die Aktivitätsmessungen erfolgten wie bei der Extraktion im Gleichgewicht.

Bei den Versuchen zur kinetisch kontrollierten Extraktion befand sich der Komplexbildner zunächst in der organischen Phase. Diese Versuche wurden bei pH-Werten zwischen 1 und 3 durchgeführt. Die Ionenstärke der wäßrigen Phase wurde mit KCl meist auf einen Wert von 0,2 eingestellt. Als Puffer wurden HCl/KCl- und Acetat-Puffer verwendet. Folgende Extraktionsparameter wurden bei diesen Versuchen variiert.

1. Komplexbildnerkonzentration zwischen 0,01 und 0,1 mol/l
2. Drehzahl des Getriebes
3. Anfangsmischintervalle
4. pH-Wert der wäßrigen Phase

3.2.3. Rührzellenversuche

Zur Abschätzung der Phasentransfergeschwindigkeit des Hhfa und deren Abhängigkeit von verschiedenen Parametern wurden sehr einfache Rührzellen, Bechergläser verschiedener Größe, verwendet. Die untere Phase wurde mit einem Magnetrührer und die obere mit einem Laborrührer aus Glas bewegt. Beide Rührer bewegten sich gegensinnig zueinander. Die Drehzahl der Rührer wurde möglichst hoch gewählt um eine gute Durchmischung innerhalb jeder Phase zu erhalten, jedoch genügend niedrig, um eine gerade noch optisch eben erscheinende Grenzfläche zu gewährleisten. Die einmal für ein 400 ml-Becherglas (niedrige Form) ermittelte Drehzahl der Rührer wurde bei allen Versuchen beibehalten.
Während des Versuchs befand sich das Becherglas in einem Behälter, dessen Wasserfüllung über einen Wärmetauscher, der mit einem Lauda-Thermostaten verbunden war, bei konstanter Temperatur gehalten wurde.
Je nach Querschnittsfläche der verwendeten Bechergläser wurden die Volumina so gewählt, daß sich pro Phase eine Schichtdicke von 3 cm ergab. Als wäßrige Phasen wurden von pH 0,5 bis pH 2 HCl/KCl-Puffer, von pH 2 bis pH 5 Citrat-Puffer und von pH 5 bis pH 7 Phosphat-Puffer verwendet. Als organische Phase diente immer Chloroform.

Bei Versuchsbeginn wurde zunächst die thermostatisierte und mit Hhfa beladene organische Phase in das Becherglas gegeben und anschließend mit einer gleichvolumigen wäßrigen Pufferlösung gleicher Temperatur überschichtet. Darauf wurden die Rührer und die Stoppuhr in Gang gesetzt. Nach unterschiedlichen Zeitabständen wurden aus der wäßrigen Phase kleine Probenmengen mit Eppendorf-Pipetten entnommen und in nummerierte Bechergläser gefüllt. Die Probenmengen (50 bis 5 ul) richteten sich nach der Anfangskonzentration an Hhfa in der organischen Phase.
Bei durchschnittlich 20 Probennahmen ergab sich für das größte Probenvolumen von 50 ul eine Abnahme des Gesamtvolumens um 1ml. Verglichen mit dem Anfangsvolumen entspricht dies im ungünstigsten Falle einer Abnahme des Volumens der wäßrigen Phase um 1%. Das Verhältnis beider Phasen wird durch die Probennahme nur unerheblich geändert.
Zu den Proben in den Reagenzgläsern wurden nach Beendigung des Versuchs je 2 ml einer Standard-Phosphat-Pufferlösung von pH 7 gegeben und gut durchmischt. Bei pH 7 existiert das Hhfa in Wasser in der Form des Enolat-Ions, das leicht UV-spektralphotometrisch gemessen werden kann. Die Extinktion der Lösungen wurde bei 305 nm nach einer halben Stunde im Thermostaten bei 30°C gemessen.
Die aus den Extinktionsmessungen gewonnenen Konzentrationswerte wurden gegen die Phasenkontaktzeit aufgetragen und als ansteigende e-Funktionen mit Endwertvariation zur Fehlerminimalisierung ausgewertet. Die sich ergebenden Standardabweichungen der Konstanten lagen zwischen 1% und 10%. Diese relativ hohe Standardabweichung entsteht durch Ungenauigkeiten bei der Probennahme und beim Verdünnen mit dem Puffer.
Die Geschwindigkeit des Phasentransfers des Hhfa wurde auch mit der Extraktionapparatur untersucht. Die pH-Abhängigkeit der Phasentransferkonstante wurde bei einer Drehzahl des Getriebes von 30 min^{-1} bestimmt.

Bei pH 1 wurde zusätzlich die Abhängigkeit der Transfergeschwindigkeit von der Phasengrenzfläche, d.h. der Drehzahl untersucht.
Wegen der größeren Grenzfläche wurden nach Phasenkontaktzeiten von 5 bis 10 sec Proben entnommen. Hierzu mußte der Extraktionsvorgang unterbrochen werden und die Trennung beider Phasen abgewartet werden. Die weitere Verarbeitung der Proben erfolgte wie bei den Rührzellenversuchen.
Mit der Extraktionsapparatur wurden die Transferversuche bei Raumtemperatur durchgeführt, da eine Thermostatisierung der Apparatur einen verhältnismäßig hohen Aufwand erfordert haben würde.

3.3. Spektroskopische Untersuchungsmethoden

3.3.1. NMR-spektroskopische Messungen

Die Atomkerne in einem Molekül werden durch die umlaufenden Elektronen gegen äußere Einflüsse abgeschirmt. Mit zunehmender Elektronendichte wird die Abschirmung größer. Man erhält im NMR-Spektrum für die einzelnen Formen des Hhfa Signale bei unterschiedlicher Feldstärke, die ein Maß für die elektronische Abschirmung darstellt und durch Vergleich mit einem Standard in die chemische Verschiebung umgerechnet werden kann. Jede Form des Hhfa ergibt ein eigenes Signal, aus dessen Intensität auf die Konzentration geschlossen werden kann. Es kann dadurch das Verhältnis der Konzentrationen verschiedener Formen bestimmt werden.
Wäßrige Lösungen des Hhfa verschiedenen pH-Werts wurden durch ^{19}F-NMR-Spektroskopie und Lösungen verschiedener Formen des Hhfa in d_6-Aceton durch ^{1}H- und ^{19}F-NMR-Spektroskopie untersucht. Die ^{19}F-NMR-Spektren wurden bei 94,1 MHz gegen $CFCl_3$ und die ^{1}H-NMR-Spektren bei 100,1 MHz gegen TMS als externe Standards am Varian-XL-100 des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg aufgenommen.

Für die ^{19}F-NMR-Spektren sollten die Lösungen eine möglichst hohe Konzentration an Hhfa haben. Bei niedrigen pH-Werten ist die Maximalkonzentration gegeben durch die Löslichkeit des gem-Diols, die in Wasser bei 0,35 mol/l liegt. Es wurden 0,1 ml Hhfa in 2 ml H_2O gelöst und durch Zugabe von konz. NaOH-Lösung in etwa der gewünschte pH-Wert eingestellt. Pufferlösungen konnten hier nicht verwendet werden, denn ihre Kapazität ist bei diesen hohen Konzentrationen längst überschritten.
Bei der Bereitung der Lösungen von Hhfa, gem-Diol und Ammoniumhexafluoracetylacetonat in d_6-Aceton konnten ohne große Schwierigkeit genügend hohe Konzentrationen erreicht werden.
Um das Verhältnis verschiedener Liganden in einem Komplex bestimmen zu können, wurden ^1H-NMR-Spektren einiger Verbindungen des Hhfa in CCl_4 aufgenommen.

3.3.2. UV-spektroskopische Messungen

Verbindungen, die ein konjugiertes Elektronensystem besitzen, absorbieren Strahlung im UV- und sichtbaren Bereich. Diese Bedingung ist beim Enol und Enolat-Ion des Hhfa und auch bei seinen Komplexen erfüllt. Die Absorptionsbande des Enolat-Ions bei 305 nm wurde zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Hhfa und für kinetische Messungen genutzt.
Zur UV-spektroskopischen Untersuchung des Hhfa diente ein Beckman Modell 24 Spektralphotometer (Auflösung: 4 nm, Festspaltbreite: 0,8 mm) mit UV-Zusatz und nachträglich eingebautem thermostatisierbarem Küvettenhalter, angeschlossen an einen Lauda-Thermostaten. Die Extinktion konnte gegen die Zeit oder die Wellenlänge am angeschlossenen Schreiber registriert und zusätzlich durch einen Digitalausgang über einen Kienzle-Drucker ausgegeben werden.

Für die Bestimmung der Dissoziationskonstanten des Hhfa als Funktion der Temperatur wurde die Temperaturabhängigkeit der Extinktion von Hhfa-Lösungen bekannter Konzentration in einer Citrat-Pufferlösung von pH 3 (I = 0,08) am Absorptionsmaximum des Enolat-Ions bei 305 nm gemessen. Nach einer Temperaturänderung wurde die Extinktionsänderung am Schreiber solange verfolgt, bis Konstanz erreicht war. Erst danach wurde die Extinktion abgelesen und zur Aufnahme des nächsten Meßpunktes die Einstellung des Kontaktthermometers am Thermostaten um ca. 2°C erhöht. Die Differenz zwischen Küvettenhaltertemperatur und Thermostat-Temperatur wurde durch Einbeziehung einer Eichmeßreihe eliminiert.
Für die kinetischen Messungen wurden Pufferlösungen nach Angaben aus Tabellenwerken bereitet (Tab.3.2.).

Tabelle 3.2. Verwendete Puffersysteme

pH-Bereich	Puffer-Art	Literatur
2 - 5	Citrat	58
5 - 8	Phosphat	58
8 - 11	Aminoessigsäure	58
10 - 10,5	Hydrogencarbonat	59
11 - 11,5	Phosphat	59

Falls nicht anders angegeben wurde der nach Vorschrift bereitete Puffer verwendet. Beim Arbeiten mit verdünnten Pufferlösungen, bei der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit von Konstanten, wurde durch Zusatz von KCl die Ionenstärke konstant bei 0,2 gehalten.
Bei den Messungen zur schnellen Kinetik mit Halbwertszeiten von 3 sec bis 10 min wurden zu 2 ml einer Pufferlösung von 25°C in der Küvette 0,05 ml einer Lösung von gem-Diol oder Enolat-Ion gegeben. Die Konzentrationen der Lösungen von gem-Diol oder NH_4hfa in Wasser wurden zu $5{,}34 \cdot 10^{-3}$ gewählt um eine maximale Extinktion von knapp unter 2 zu erhalten.

Nach kurzem Schütteln wurde die Küvette in den Küvettenhalter eingesetzt und die zeitliche Änderung der Extinktion bei 305 nm verfolgt. Anschließend wurde der pH-Wert gemessen.
Für die langsame Reaktion mit Halbwertszeiten von 20 h bis 100 h wurde 1 ml Stammlösung von gem-Diol oder Enolat-Ion ($c = 1{,}3 \cdot 10^{-2}$ mol/l) mit Pufferlösung im Meßkolben auf 100 ml aufgefüllt. Die Lösungen wurden über die gesamte Versuchsdauer im Thermostaten bei 25°C gehalten.
Für die Extinktionsmessungen, die ca. 1 h nach der Herstellung der Lösungen begonnen und in unterschiedlichen Zeitabständen über mehrere Halbwertszeiten verfolgt wurden, wurden jeweils wenige ml der Reaktionslösung in die Meßküvette überführt. Die pH-Werte der Lösungen wurden gemessen mit einer Mikroeinstabmeßkette von Ingold (Typ 405-M5), angeschlossen an ein pH-Meter von Beckman.

Die rechnerische Auswertung der Daten erfolgte an einem Kleinrechner von Tektronix (Scientist 909 mit Programmer 926 und Drucker 941).
Die gefundenen Extinktions-Zeit-Kurven können alle als e-Funktionen behandelt werden.
Ging der Endwert einer Kurve gegen null, so wurde die Geschwindigkeitskonstante über eine Ausgleichsgerade durch die Logarithmen der Extinktionswerte errechnet.
Für Reaktionen, die einen endlichen Endwert erreichten, wurde ein mehrere Halbwertszeiten überstreichendes Kurvenstück analysiert. Der Endwert wurde solange variiert, bis der Fehler der Ausgleichsgeraden durch die Logarithmen der sich ergebenden Extinktionsdifferenzen minimal wurde.
Die Geschwindigkeitskonstanten konnten mit einer Genauigkeit von 0,1% in seltenen Fällen von 1% bestimmt werden.

Von Komplexen des Hhfa wurden Massenspektren vom Service-Labor des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität aufgenommen.

3.4. Darstellung von Verbindungen des Hexafluoracetylacetons

Als Ausgangsmaterial wurde Hexafluoracetylaceton (Riedel de Haen, KP : 69°C , ϱ = 1,39 g/cm^3) verwendet. Das Hhfa wurde vor Gebrauch destilliert und unter trockenem Stickstoff aufbewahrt.

Ammoniumhexafluoracetylacetonat (NH_4hfa) wurde durch Reaktion in der Gasphase dargestellt (3). In einen trokkenen mit Ammoniak gefüllten 2 l-Dreihalskolben wurde mit einem Stickstoffstrom Hhfa geleitet. Es bildete sich ein weißer Nebel, der sich bald absetzte und zu größeren Konglomeraten aggregierte. Das Reaktionsprodukt wurde durch Sublimation gereinigt. Die NMR-spektroskopisch bestimmte Reinheit ergab sich zu mindestens 99%.

Die Hexafluoracetylacetonate von Sc^{3+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} und UO_2^{2+} wurden durch Extraktion dargestellt. Wäßrige, das Metallchlorid oder -nitrat enthaltende Lösungen von pH 1,5 wurden mit Chloroform, das die stöchiometrische Menge an Hhfa enthielt, 15 sec lang im Scheidetrichter mäßig geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde die $CHCl_3$-Phase abgezogen und bei Raumtemperatur eingedampft. Beim Versuch das Lösungsmittel durch Destillation abzutrennen destillierten die Komplexe mit über, was im Falle der Komplexe des Fe^{3+} und des Cu^{2+} an der Färbung zu erkennen war.

Das Isobutylamin-Addukt von $Zn(hfa)_2$ wurde durch Extraktion mit stöchiometrischen Mengen im Gleichgewicht (längere Schüttelzeit) bei pH 9 dargestellt.

Die Komplexe des Cu und Fe wurden durch Sublimation gereinigt, die des Zn, Sc und U durch Umkristallisieren aus Petroläther.

Der Versuch $Hg(hfa)_2$ durch Reaktion von HgO und Hhfa unter Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln in Äther darzustellen mißlang. Es fand zwar eine Reaktion statt, was am Verbrauch von HgO zu erkennen war, aber aus der Lösung, die die für $Hg(hfa)_2$ erwarteten Reaktionen zeigte, konnte die Reinsubstanz nicht isoliert werden. Offensichtlich ist $Hg(hfa)_2$ bei Raumtemperatur nicht stabil.

Bei den Quecksilberverbindungen des Acetylacetons und des Dipivaloylmethans ist der Komplexbildner mit dem mittleren C-Atom seiner Ketoform an das Quecksilber gebunden(60).

3.4.1. Charakterisierung dargestellter Verbindungen

Der Wasser- oder Amin-Gehalt der Komplexe wurde durch ^{1}H-NMR-Spektroskopie ihrer Lösungen in CCl_4 bestimmt. Bei den Komplexen des Cu und Fe war dies nicht möglich, weil diese Komplexe paramagnetisch sind und deshalb nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden können.
Die Komplexe wurden weiter charakterisiert durch UV-Spektren, Massenspektren und Schmelzpunkte(Tab.3.3.).

Tabelle 3.3. Eigenschaften von Komplexen des Hhfa

Komplex	x	FP.°C^{-1}	λ_{max}.nm^{-1}	chemische Verschiebung des CH-Protons gegen TMS in ppm
Hhfa-Enol	--	--	274	6,9
$Cu(hfa)_2 \cdot xH_2O$	2 (13)	135	310	--
$Fe(hfa)_3 \cdot xH_2O$	--	48	280	--
$Sc(hfa)_3 \cdot xH_2O$	1,5	80	310	6,4
$UO_2(hfa)_2 \cdot xH_2O$	4 (61)	160	285/305	6,6
$Zn(hfa)_2 \cdot xIBA$	2	105	301	6,0

Im Massenspektrum wurde als Molekülpeak jeweils der dem wasserfreien Komplex entsprechende gefunden. Aus diesem massenhöchsten Peak kann die Anzahl der hfa-Liganden bestimmt werden. Am Beispiel des Sc-Komplexes (Abb.3.4.) kann der weitere Abbau des Moleküls verfolgt werden. Als nächstniedriger intensiver Peak entsteht ein Fragment, bei dem eine CF_3-Gruppe abgespalten wurde und der nächste entspricht dem $Sc(hfa)_2^+$. Auf diese Weise können fast alle Peaks einem Fragment aus dem ursprünglichen Molekül zugeordnet werden.

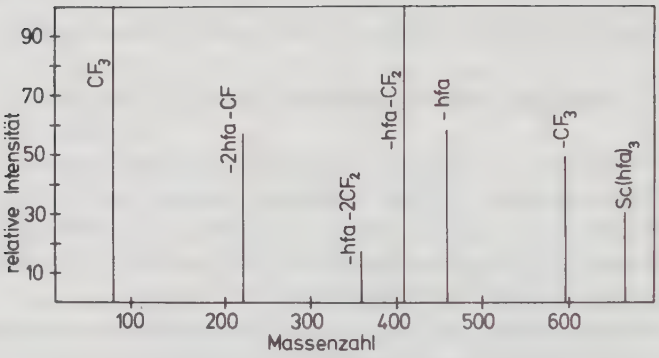


Abb.3.4. Massenspektrum des Sc-Komplexes von Hhfa

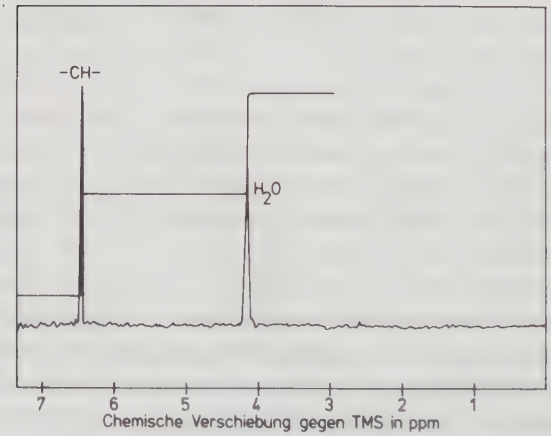


Abb.3.5. ^{1}H-NMR-Spektrum des Sc-Komplexes in CCl_4

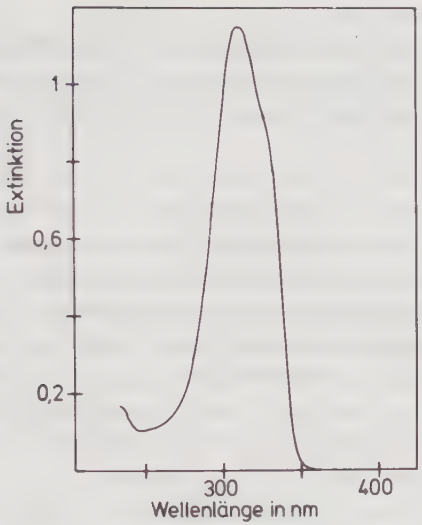


Abb.3.6. UV-Spektrum des Sc-Komplexes in $CHCl_3$

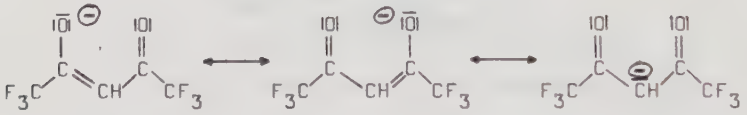
Aus dem NMR-Spektrum des Sc-Komplexes (Abb.3.5) kann der Wassergehalt des Komplexes bestimmt werden. Die Massenspektren ergaben, daß der Komplex 3 hfa-Liganden enthält. Das Verhältnis der integrierten Peaks des CH-Protons zu dem des Wassers kann zu 1:1 abgelesen werden. Da ein Wassermolekül 2 Protonen enthält und ein hfa-Ligand nur ein Proton, ergibt sich der mittlere Wassergehalt zu 1,5 mol Wasser pro mol $Sc(hfa)_3$. Es kann daraus allerdings nicht geschlossen werden, daß das $Sc(hfa)_3$ mit diesem Wasser extrahiert wird. Der Komplex kann das Wasser auch bei den späteren Reinigungsoperationen anlagern.
Das UV-Spektrum des $Sc(hfa)_3$ (Abb.3.6) zeigt nur einen Peak bei 310 nm.

4. Ergebnisse und Diskussion

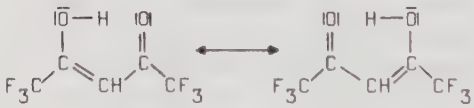
4.1. Verhalten des Hexafluoracetylacetons in wäßriger Lösung und im Zweiphasensystem Chloroform/Wasser

4.1.1. Spezies des Hexafluoracetylacetons in wäßriger Lösung

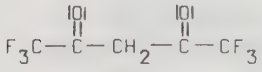
Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß Hhfa in reiner Form oder in unpolaren organischen Lösungsmitteln nur in seiner Enolform vorliegt(5). Über die Erscheinungsformen des Hhfa in wäßriger Lösung existieren nur wenige Arbeiten. Man weiß, daß Hhfa mit Wasser ein gem-Diol bildet, das leicht isoliert werden kann(12). In wäßriger Lösung ist zunächst mit allen möglichen Formen des Hhfa wie Enol, Enolat-Ion, Keton und gem-Diol zu rechnen.



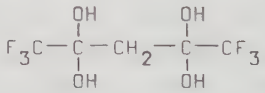
Enolat-Ion



Enol



Keton



gem-Diol

Deshalb ist der erste wichtige Punkt in der Untersuchung des Hhfa, herauszufinden, welche Spezies in welcher Menge in wäßriger Lösung vorhanden sind. Die Untersuchungsmethoden, die dabei verwendet werden können, werden eingeschränkt durch die Bedingung, daß während der Untersuchung das Gleichgewicht zwischen den einzelnen Formen nicht gestört werden darf.

Diese Bedingung erfüllen am besten die spektroskopischen Untersuchungsmethoden. Die UV-Spektroskopie scheidet für diese ersten Untersuchungen aus, weil hier nur konjugierte Systeme wie das Enol und das Enolat-Ion gemessen werden können. IR-spektroskopische Untersuchungen von wäßrigen Lösungen sind nicht möglich. Von den möglichen NMR-spektroskopischen Methoden ^{1}H-, ^{13}C- und ^{19}F-NMR scheidet ^{1}H-NMR aus, weil wäßrige Lösungen untersucht werden sollen. Eine mögliche Methode wäre das Aufnehmen von ^{13}C-NMR-Spektren, wobei jedoch für jede der möglichen Formen mit drei verschiedenen C-Atomen zu rechnen ist. Als einfachste und sicherste Methode bleibt die ^{19}F-NMR-Spektroskopie.

Pro Spezies sind sechs F-Atome enthalten, die bei jeder der verschiedenen Formen, auch bei der resonanzstabilisierten Enolform,die gleiche elektronische Umgebung haben und damit die gleiche chemische Verschiebung zeigen müssen.

In Abb.4.1. sind einige der gemessenen Spektren für verschiedene pH-Werte aufgezeichnet. Es werden maximal vier Peaks gefunden und zwar mit einer chemischen Verschiebung gegen $CFCl_3$ von -75,4ppm, -76,5ppm, -86,4ppm und -86,7ppm. Es mußte nun festgestellt werden, zu welchen Spezies die einzelnen Peaks gehören. Bei allen Spektren in Abb.4.1. erkennt man aus den integrierten Signalen, daß die Intensitäten der Peaks bei -75,4ppm und -86,4ppm in den einzelnen Spektren immer gleich groß sind. Dies führt zu der Vermutung, daß diese beiden Peaks den Zersetzungsprodukten des Hhfa Trifluoressigsäure und Trifluoraceton zuzuschreiben sind. Eine Festigung dieser Annahme ergibt ein Spektrum der Trifluoressigsäure allein, die ein Signal bei -75,4ppm zeigt. Die Peaks bei -75,4ppm und -86,4ppm sind mit Sicherheit den Zersetzungsprodukten des Hhfa zuzuschreiben.

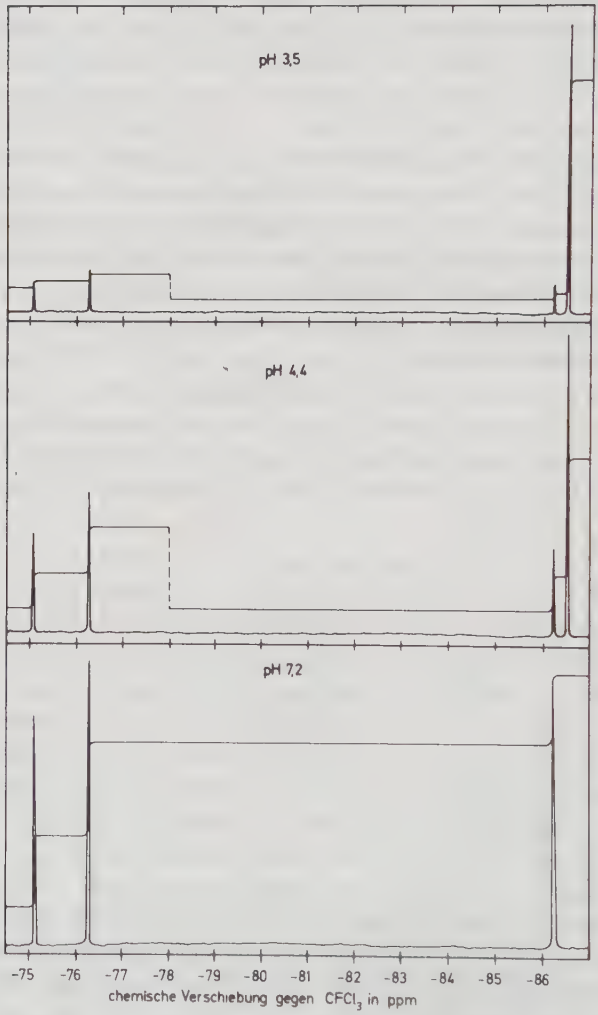


Abb.4.1. ^{19}F-NMR-Spektren des Hhfa in wäßriger Lösung
Aufgenommen 1 Woche nach der Probenherstellung

Es bleiben noch zwei Peaks zuzuordnen. Eine Klärung, welchen der vier möglichen Formen des Hhfa diese beiden Signale entsprechen, geben ^{19}F-NMR-Spektren des Enols, des Enolat-Ions und des gem-Diols in Aceton.
In diesem Lösungsmittel treten nicht die Gleichgewichte wie in wäßriger Lösung auf, sodaß die chemische Verschiebung der zugegebenen Form des Hhfa gemessen wird. Um die Sicherheit zu erlangen, daß durch das Auflösen in Aceton tatsächlich keine Veränderung der zugegebenen Substanz erfolgte, wurden von NH_4hfa und gem-Diol in d_6-Aceton, die sich in diesem Lösungsmittel beide gut lösen, auch ^{1}H-NMR-Spektren aufgenommen. Die Verhältnisse der integrierten Peaks, die das Verhältnis der Anzahl der verschiedenen Protonen angeben, von 2:1 beim gem-Diol (Abb.4.2.) und 4:1 beim NH_4hfa (Abb.4.3.) lassen keine Veränderung erkennen. Daß das Hhfa in organischen Lösungsmitteln nach Zugabe der reinen käuflichen Form nur in seiner Enolform vorliegt, ist aus der Literatur (5) bekannt und wurde deshalb nicht weiter überprüft.

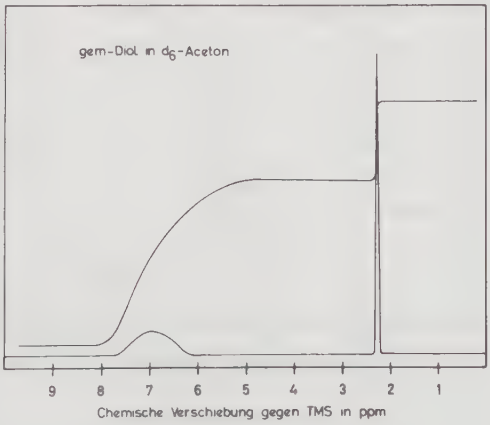


Abb.4.2. ^{1}H-NMR-Spektrum des gem-Diols in d_6-Aceton

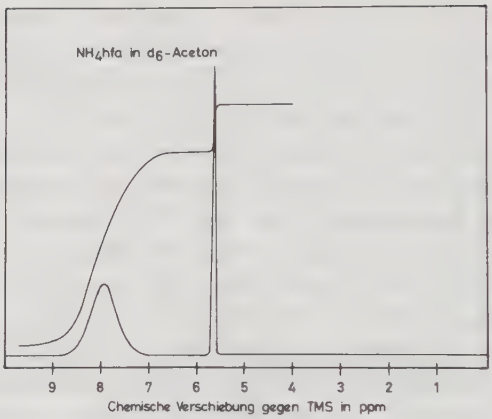


Abb.4.3. ^{1}H-NMR-Spektrum des NH_4hfa in d_6-Aceton

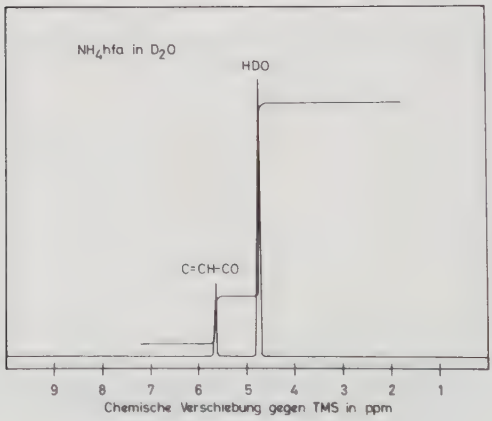


Abb.4.4. ^{1}H-NMR-Spektrum des NH_4hfa in D_2O

Aus einem ^{1}H-NMR-Spektrum des NH_4hfa in D_2O (Abb.4.4.) ergibt sich für die CH-Gruppierung die gleiche chemische Verschiebung wie in Aceton. Im Wasser und im Aceton liegt das gleiche konjugierte System vor, das von den Lösungsmittelmolekülen kaum beeinflußt wird.

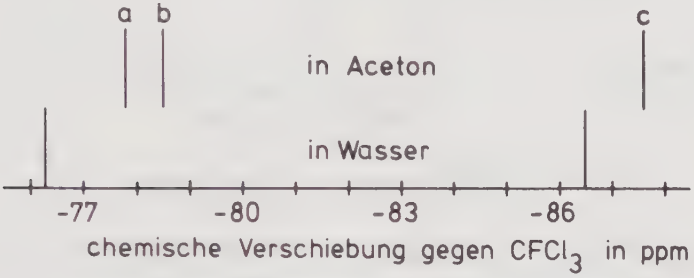


Abb.4.5. Lage der ^{19}F-NMR-Signale einiger Formen des Hhfa
a = NH_4hfa b = Enol c = gem-Diol

Aus den ^{19}F-NMR-Spektren der Lösungen der verschiedenen Spezies in Aceton erhält man eine chemische Verschiebung gegen $CFCl_3$ von -77,8ppm für das Enolat-Ion im NH_4hfa, von -78,5ppm für das Enol und von -87,6 für das gem-Diol (Abb.4.5.). Für die Existenz des Ketons gibt es in organischen Lösungsmitteln in der Literatur keinen Hinweis, sodaß die chemische Verschiebung dieser Form des Hhfa nicht bestimmt werden kann. Wegen der geringeren Elektronendichte an den CF_3-Gruppen sollte ein eventuelles Signal des Ketons rechts von dem des gem-Diol liegen.

Die Differenz der chemischen Verschiebungen der zwei noch nicht identifizierten Peaks in wäßriger Lösung errechnet sich zu 10,2ppm. Der in etwa gleiche Unterschied sollte für die gleichen Spezies in Aceton gefunden werden. Für die Differenz der chemischen Verschiebungen des gem-Diols und des Enolat-Ions ergibt sich hier der Wert 9,8ppm. Der Unterschied der Differenzen, der für andere Kombinationen noch größer wird, kann auf die bei der ^{19}F-NMR-Spektroskopie oft störenden Lösungsmitteleinflüsse zurückgeführt werden.

Zusammen mit der Tatsache, daß beim Auflösen von Hhfa in Wasser eine saure Lösung entsteht, also eine Dissoziation zum Enolat-Ion erfolgt, führt dieses Ergebnis zu dem Schluß, daß in wäßriger Lösung der Peak bei -76,5ppm dem Enolat-Ion und das Signal bei -86,7ppm dem gem-Diol zuzuordnen ist (Tab.4.1.).

Tabelle 4.1.

	chemische Verschiebung gegen $CFCl_3$ in ppm	
	in Aceton	in Wasser
CF_3COO^-	-----	-75,1
Enolat-Ion	-77,8	-76,3
Enol	-78,5	-----
gem-Diol	-87,6	-86,5
$CF_3C(OH)_2CH_3$	-----	-86,2

Sollten in wäßriger Lösung doch die Enol- und Ketoform vorhanden sein, so müssen ihre Konzentrationen kleiner als 1% der Gesamtkonzentration sein, was der Nachweisgrenze bei der ^{19}F-NMR-Spektroskopie entspricht. Es wurden auch bei gezielter Suche keine zusätzlichen Resonanzen gefunden.

Da neben den Zersetzungsprodukten in wäßriger Lösung in meßbarer Menge nur das Enolat-Ion und das gem-Diol existieren, kann für weitere Untersuchungen die UV-Spektroskopie eingesetzt werden, denn nur das Enolat-Ion besitzt ein konjugiertes System, das die Elektronenanregung im UV ermöglicht.
Das UV-Spektrum des Enolat-Ions wurde in Wasser bei verschiedenen pH-Werten und Konzentrationen aufgenommen. Es ergab sich immer das gleiche Bild (Abb.4.6.).

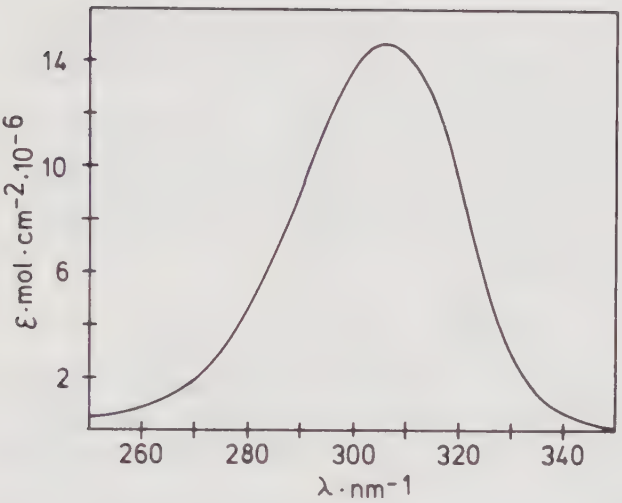


Abb.4.6. UV-Spektrum des Enolat-Ions des Hhfa in H_2O

Man kann deshalb sicher sein, daß selbst bei niedrigen pH-Werten die Enolform nicht in meßbarer Konzentration vorliegt. Würde ein Dimeres die offensichtliche Asymmetrie der Absorptionsbande des Enolat-Ions verursachen, so sollte sich deren Form mit der Konzentration ändern. Es wurde kein Anhaltspunkt dafür gefunden.
Das Absorptionsmaximum liegt bei 305 nm. Der Extinktionskoeffizient wurde zu $(14750 \pm 150).10^3.cm^2.mol^{-1}$ bestimmt.

4.1.2. Gleichgewicht zwischen Enolat-Ion und gem-Diol

In der Literatur (Tab.2.4.) findet man unterschiedliche Werte für die Dissoziationskonstante des Hhfa, je nach dem verwendeten Bestimmungsverfahren.
In wäßriger Lösung stellt das gem-Diol die einzige undissoziierte Form dar, die in meßbarer Menge vorhanden ist. Das Dissoziationsgleichgewicht kann also durch das Gleichgewicht K_{HI} zwischen dem gem-Diol und dem Enolat-Ion beschrieben werden.

$$gD \overset{K_{HI}}{\rightleftharpoons} hfa^- + H^+ + 2H_2O$$

Da die Konzentrationen des Enols und des Ketons unmeßbar klein sind wird der Unterschied zwischen der gemessenen Dissoziationskonstante K_a und der Gleichgewichtskonstante K_{HI} sehr gering.

$$K_a \approx K_{HI} = \frac{[hfa^-][H^+]}{[gD]} \qquad (4.1.)$$

Nach der Reaktionsgleichung ist in K_{HI} auch das Quadrat der Wasserkonzentration enthalten.

Aus den integrierten Signalen der NMR-Spektren (Abb.4.1.) lassen sich die Konzentrationen an Enolat-Ion und gem-Diol ablesen. Die Summe der beiden Höhen der integrierten Peaks entspricht der Gesamtkonzentration. Aus dem Schnittpunkt der beiden Kurven in Abb.4.7., wo beide Spezies, Enolat-Ion und gem-Diol, in gleicher Konzentration vorliegen, läßt sich aus dem zugehörigen pH-Wert der Wert von pK_{HI} ablesen.

$$pK_{HI} = 4{,}6$$

Dieser Wert gilt für 29°C, der Temperatur im Probenraum des NMR-Geräts. Der Wert der Gleichgewichtskonstanten aus den NMR-Spektren ist nicht sehr genau, da sich die Höhen der integrierten Signale nicht gut ablesen lassen.

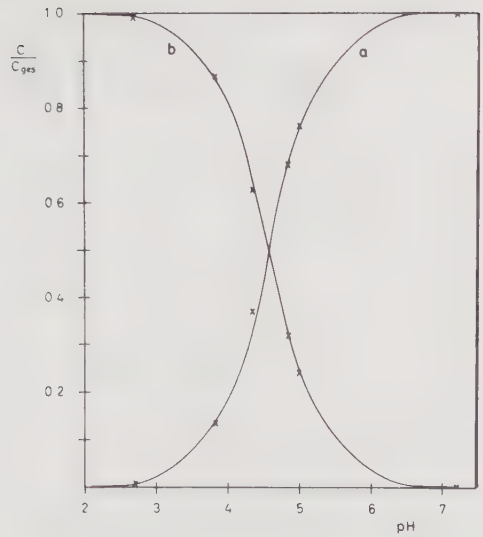


Abb.4.7. Höhe der normierten integrierten ^{19}F-NMR-Signale des hfa^-(a) und des gem-Diols(b) als Funktion des pH-Werts

Die UV-Spektroskopie ermöglicht eine sehr viel genauere Bestimmung von K_{HI}. Es kann zwar nur das Enolat-Ion gemessen werden, doch ergibt sich aus der Differenz zur Gesamtkonzentration auch die Konzentration an gem-Diol. Man erhält für das Enolat-Ion (Abb.4.8.) eine ähnliche Kurve wie in Abb.4.7.. Aus dem linearen Teil der Kurve in Abb.4.8. bei hohen pH-Werten, bei denen praktisch nur noch das hfa^- existent ist, kann der Extinktionskoeffizient des hfa^- abgelesen werden.

$$\varepsilon = (14750 \pm 150) \cdot 10^3 \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$$

Bei der Hälfte dieses Wertes liegt das Hhfa zu je 50% als Enolat-Ion und als gem-Diol vor. Analog zu Abb.4.7. erhält man daraus einen pK_{HI}-Wert von

$$pK_{HI} = 4,75 \qquad \text{bei } 25^oC.$$

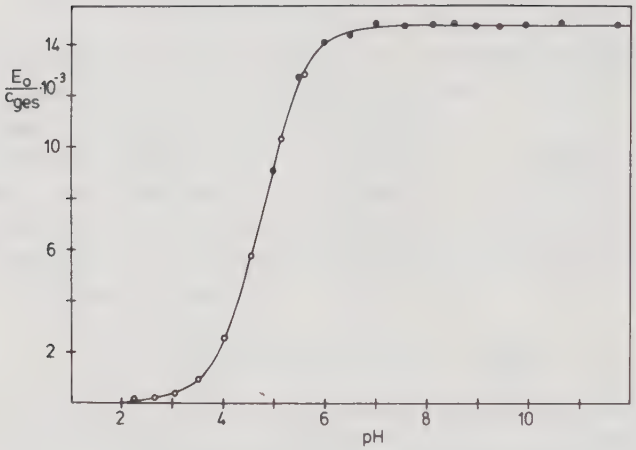


Abb.4.8. Abhängigkeit der Extinktion vom pH-Wert
o = Endwert der Extinktion nach der Gleichgewichtseinstellung
● = Extinktion auf die Zeit null extrapoliert aus der Zersetzungsreaktion

Die in Abb.4.8. dargestellten Extinktionswerte wurden aus kinetischen Messungen erhalten. Den Zusammenhang erklären die nächsten Abschnitte.
Im Prinzip kann der Wert von K_{HI} durch eine einzige Messung des pH-Werts und der Extinktion bestimmt werden. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz hängt die Extinktion linear von der Konzentration an hfa^- ab.

$$E = \varepsilon [hfa^-] d \qquad (4.2.)$$

ε = Extinktionskoeffizient d = Schichtdicke
E = Extinktion

Für die Konzentration des hfa^- im Gleichgewicht gilt:

$$[hfa^-] = c_{ges} \frac{K_{HI}}{K_{HI} + [H^+]} \qquad (4.3.)$$

c_{ges} = Gesamtkonzentration = $[hfa^-] + [gD]$

Setzt man diesen Ausdruck in Gl.(4.2) ein, so erhält man nach Umformung

$$K_{HI} = \frac{E \cdot [H^+]}{c_{ges} \cdot \varepsilon \cdot d - E} \qquad (4.4.)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich, bei bekannter Gesamtkonzentration und dem Extinktionskoeffizienten, K_{HI} mit den durch Messung zugänglichen Größen $[H^+]$ und E errechnen.

Tabelle 4.2. Gleichgewichtskonstante zwischen dem gem-Diol und dem Enolat-Ion bei 25°C

Ionenstärke	pK_{HI}	K_{HI}
I = 0,08	4,68	$(2,07 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$
I = 0,2	4,65	$(2,25 \pm 0,07) \cdot 10^{-5}$

Bei der Bestimmung von K_{HI} wird der größte Fehler durch die pH-Messung verursacht.
Die aus der Temperaturabhängigkeit von K_{HI} gewonnenen Daten deuten darauf hin, daß die Reaktion zwischen dem gem-Diol und dem hfa^- in mehreren Schritten abläuft (62).

4.1.3. Kinetik der Reaktionen des Hexafluoracetylacetons

Mit der Extraktionsapparatur werden die Punkte einer pH-Ausbeute-Kurve nacheinander aufgenommen. Im Gegensatz zum Batch-Verfahren, bei dem mehrere Proben gleichzeitig längere Zeit geschüttelt werden können, also längere Schüttelzeiten keinen sich summierenden Zeitaufwand erfordern, ist für den optimalen Einsatz der Extraktionsapparatur die Kenntnis der Zeit, nach der das Extraktionsgleichgewicht erreicht ist, von Bedeutung.

4.1.3.1. Kinetik der Gleichgewichtseinstellung ausgehend vom Enolat-Ion

Bei Extraktionsexperimenten aus ungepufferten wäßrigen Phasen wurde nach Zugabe einer Base ein konstanter pH-Wert oft erst nach einer halben Stunde erreicht. Die Ursache dafür kann die langsame Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem gem-Diol und dem Enolat-Ion sein. Deshalb wurde die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung genauer untersucht (Abb.4.9.).

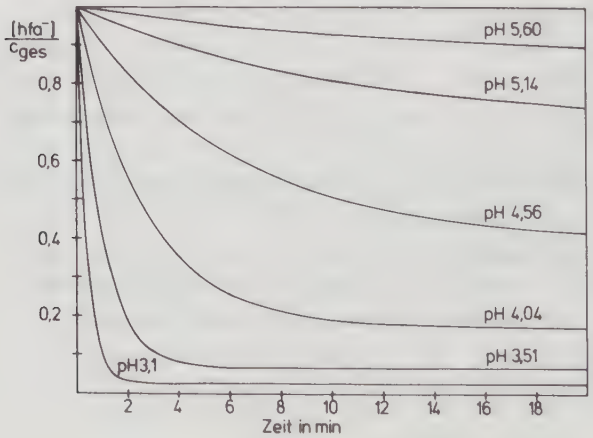


Abb.4.9. Zeitliche Änderung der Konzentration an Enolat-Ion bei verschiedenen pH-Werten

Nach Abb.4.9. wird das Gleichgewicht mit abnehmendem pH-Wert schneller erreicht. Die Endwerte der Konzentration an Enolat-Ion sind in Abb.4.8. dargestellt.
Zwischen dem Enolat-Ion und dem gem-Diol besteht das folgende Gleichgewicht

$$hfa^{\ominus} + H^{\oplus} \underset{k_e}{\overset{k_k}{\rightleftharpoons}} gD$$

Die zeitliche Änderung der Konzentration an Enolat-Ion kann durch eine Differentialgleichung beschrieben werden.

$$\frac{d[hfa^-]}{dt} = -k_k[H^+][hfa^-] + k_e[gD] \qquad (4.5)$$

Da die Gesamtkonzentration erhalten bleiben muß gilt als Nebenbedingung $c_{ges} = [hfa^-] + [gD]$.
Eingesetzt in Gl.(4.5) erhält man nach Integration für den Fall, daß anfänglich nur Enolat-Ion eingesetzt wurde.

$$\frac{[hfa^-]}{c_{ges}} = \frac{k_e}{k_e + k_k[H^+]} + \frac{k_k[H^+]}{k_e + k_k[H^+]} \cdot e^{-(k_e + k_k[H^+])t} \qquad (4.6)$$

Die experimentelle Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion pseudoerster Ordnung (bei konstantem pH-Wert) setzt sich aus der Summe der Konstanten der Hin- und Rückreaktion zusammen.

$$k_{exp} = k_k[H^+] + k_e \qquad (4.7)$$

Die experimentelle Konstante hängt linear von der Wasserstoffionenkonzentration ab. Aus der Steigung der Geraden in Abb.4.10. erhält man

$$k_k = 53 \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$$

und aus dem Ordinatenabschnitt

$$k_e = 1{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot sec^{-1}$$

In der linearen Darstellung (Abb.4.10) können nur wenige

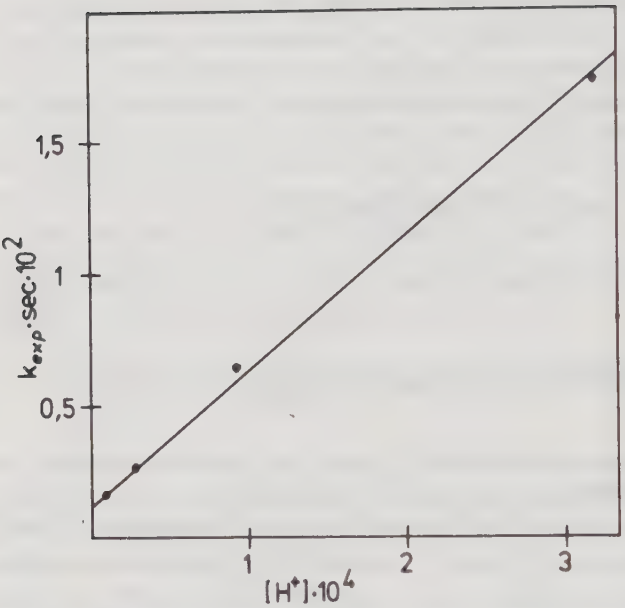


Abb.4.10. Abhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstante von der Wasserstoffionenkonzentration

der gemessenen Punkte eingezeichnet werden. Die logarithmische Aufzeichnung (Abb.4.11) wird als pH-Geschwindigkeitsprofil bezeichnet und ermöglicht eine umfassendere Darstellung.

Der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Gleichgewichtseinstellung vom Enolat-Ion ausgehend sind ab pH 5 technische Grenzen gesetzt. Ausgehend von höheren pH-Werten ist bei pH 6 die Extinktionsdifferenz zwischen Anfangs- und Endwert sehr klein. Da dies bei hohen Extinktionen der Fall ist, verschwindet trotz Nullpunktsunterdrückung und größter Spreizung am Schreiber die langsame Abnahme der Extinktion im elektronischen Rauschen des Photomultipliers.

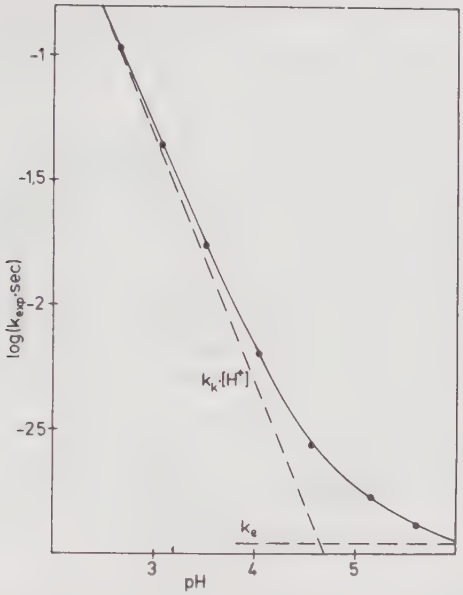


Abb.4.11. pH-Geschwindigkeitsprofil der Gleichgewichtseinstellung

4.1.3.2. Kinetik der Gleichgewichtseinstellung ausgehend vom gem-Diol

Die Geschwindigkeit der Reaktion vom gem-Diol zum hfa^- kann beim oben beschriebenen Versuchsablauf nicht direkt gemessen werden.
Beim umgekehrten Versuchsablauf, der Reaktion vom gem-Diol zum Enolat-Ion, ist die Extinktionsdifferenz bei hohen pH-Werten so groß, daß man auf keinerlei technische Schwierigkeiten stößt. Man findet die in Abb.4.12. dargestellten Kurvenverläufe. Die Gleichgewichtskonzentration an hfa^- nimmt jedoch mit zunehmendem pH-Wert wieder ab (Abb.4.13.).

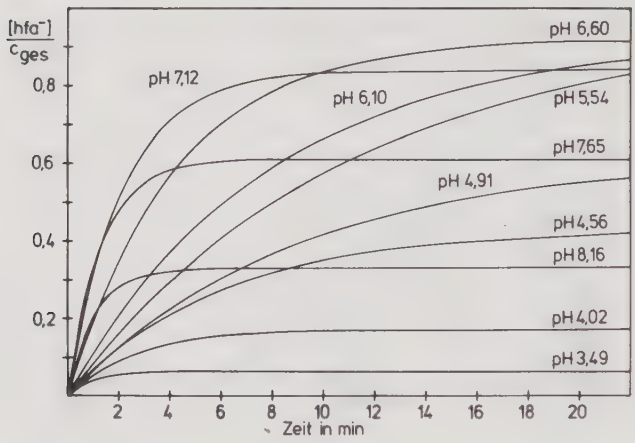


Abb.4.12. Zeitliche Änderung der Konzentration an Enolat-Ion bei verschiedenen pH-Werten

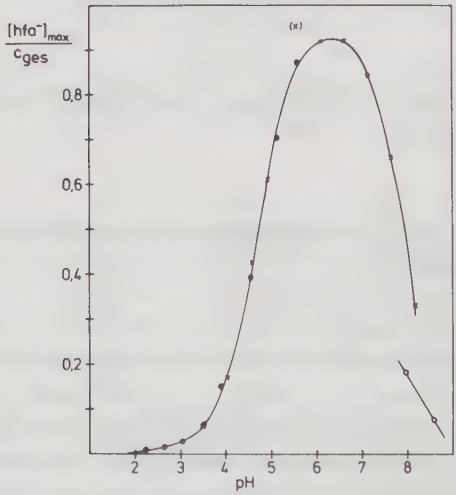


Abb.4.13. Abhängigkeit der Maximalkonzentration vom pH-Wert
• = Gleichgewichtseinstellung ausgehend vom hfa^-
× = Gleichgewichtseinstellung ausgehend vom gD
o = wie × in NH_3/NH_4Cl-Puffer

Nach Gl.(4.3), dargestellt in Abb.4.8., ist bei hohen pH-Werten nur das Enolat-Ion existent. Da nicht alles eingesetzte gem-Diol zum hfa^- umgesetzt wird muß bei der Reaktion vom gem-Diol zum Enolat-Ion neben dem hfa^- noch ein anderes Produkt entstehen.
In den ^{19}F-NMR-Spektren der Reaktionslösungen findet man bei hohen pH-Werten neben dem Enolat-Ion jedoch nur die Zersetzungsprodukte. Während mit zunehmendem pH-Wert die Gleichgewichtskonzentration an Enolat-Ion abnimmt steigt die Konzentration der Zersetzungsprodukte.
Offensichtlich findet bei der Reaktion vom gem-Diol zum Enolat-Ion eine konkurrierende, mit der OH^--Konzentration schneller werdende Zersetzungsreaktion statt.
Es ergibt sich folgendes Bild des Reakionsablaufs.

$$hfa^{\ominus} + H^{\oplus} \underset{k_e}{\overset{k_k}{\rightleftharpoons}} gD \xrightarrow[k_Z]{+OH^{\ominus}} Z$$

Für die Bildung des hfa^- aus dem gD erhält man nach Gl.(4.5) bei hohen pH-Werten, bei denen $k_k \cdot [H^+]$ sehr klein wird

$$\frac{d[hfa^-]}{dt} = k_e [gD] \qquad (4.8)$$

und für die Bildung der Zersetzungsprodukte Z

$$\frac{d[Z]}{dt} = k_Z [OH^-][gD] \qquad (4.9)$$

$[Z]$ steht für eines der Zersetzungsprodukte.
Dividiert man Gl.(4.8) durch Gl.(4.9), so erhält man nach Integration

$$\frac{[hfa^-]}{[Z]} = \frac{k_e}{k_Z [OH^-]} \qquad (4.10)$$

Außerdem muß die Gesamtkonzentration erhalten bleiben

$$c_{ges} = [gD] + [hfa^-] + [Z] \qquad (4.11)$$

Aus den Gl.(4.10) und (4.11) eingesetzt in Gl.(4.8) erhält man nach Integration für den Fall, daß anfänglich nur gem-Diol vorhanden war.

$$\frac{[hfa^-]}{c_{ges}} = \frac{k_e}{k_e + k_Z[OH^-]}\left(1 - e^{-(k_e + k_Z[OH^-])t}\right) \quad (4.12)$$

Gl.(4.12) erklärt qualitativ die Abnahme des Endwerts an $[hfa^-]$ nach der Gleichgewichtseinstellung in Abb.4.13.. Die Geschwindigkeitskonstante in Gl.(4.12) wird bei niedrigen $[OH^-]$ durch k_e bestimmt, bei hohen pH-Werten dagegen nimmt sie linear mit $[OH^-]$ zu. Dies stimmt nicht ganz mit dem experimentellen Befund überein (Abb.4.14).
Die experimentell gefundene Konstante nimmt zwar mit steigendem pH-Wert zu, sie strebt aber bei hohen pH-Werten einem pH-unabhängigen Grenzwert zu.
Der zunächst angenommene Reaktionsablauf kann diese Abweichung und auch die Änderung der Geschwindigkeitskonstante mit der Pufferart nicht erklären.

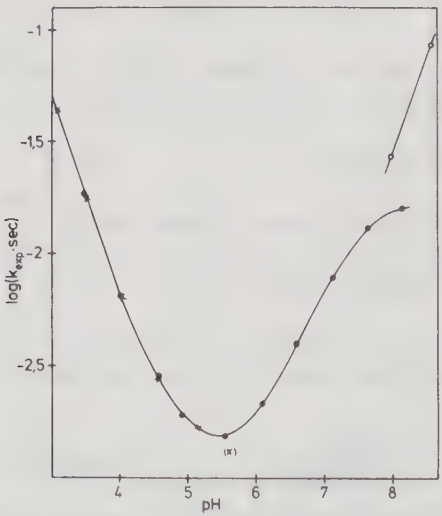


Abb.4.14. pH-Geschwindigkeitsprofil der Gleichgewichtseinstellung
• = Reaktion vom gem-Diol ausgehend
× = Reaktion vom Enolat-Ion ausgehend
o = wie • in NH_3/NH_4Cl-Puffer

4.1.3.3. Kinetik der langsamen Zersetzungsreaktion

Nach der Gleichgewichtseinstellung ist eine vergleichbar langsame Abnahme der Konzentration an hfa^- festzustellen. Das pH-Geschwindigkeitsprofil in Abb.4.15. zeigt die pH-Abhängigkeit dieser langsamen Zersetzungsreaktion in verschiedenen Puffersystemen.
Bei der Durchführung dieser Experimente wurde NH_4hfa in Pufferlösungen verschiedenen pH-Werts gelöst. Aus den auf die Zeit null extrapolierten Extinktionen wurden die in Abb.4.8. dargestellten Werte gewonnen.
Während bei niedrigen pH-Werten durch den Wechsel des Puffersystems bei pH 5 der Kurvenverlauf nicht unterbrochen wird, ist bei hohen pH-Werten eine starke Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Art des Puffers erkennbar.
Offensichtlich beeinflussen katalytische Effekte die Zersetzungsreaktion bei höheren pH-Werten.

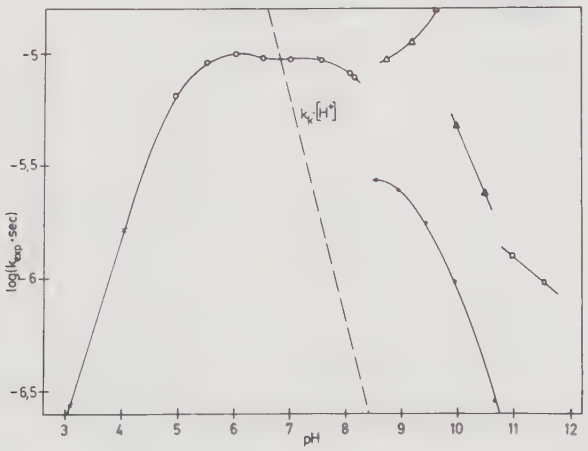


Abb.4.15. pH-Geschwindigkeitsprofil der Zersetzungsreaktion

x = Citrat-Puffer
o = Phosphat-Puffer
● = Aminoessigsäure-Puffer
△ = NH_3/NH_4Cl-Puffer
◢ = $NaHCO_3$-Puffer
□ = Phosphat-Puffer

4.1.3.4. Kinetik der Reaktionen des Hexafluoracetylacetons unter Berücksichtigung der Katalyse

Die Änderung der Geschwindigkeitskonstante mit der Pufferart (Abb.4.15) läßt erkennen, daß die Reaktionen des Hhfa bei hohen pH-Werten durch den Puffer katalysiert werden. Da bei den Extraktionsexperimenten aus ungepufferten wäßrigen Lösungen extrahiert wird, sind die Geschwindigkeiten der unkatalysierten Reaktionen von Interesse. In homogenen Systemen hängt die Geschwindigkeit einer katalysierten Reaktion von der Konzentration des Katalysators (hier des Puffers) ab. Um auf die Pufferkonzentration null extrapolieren zu können, wurde die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung und der langsamen Zersetzungsreaktion bei verschiedenen Pufferkonzentrationen gemessen. Um Einflüsse der Ionenstärke auszuschalten wurde sie durch Zusatz von KCl konstant gehalten.

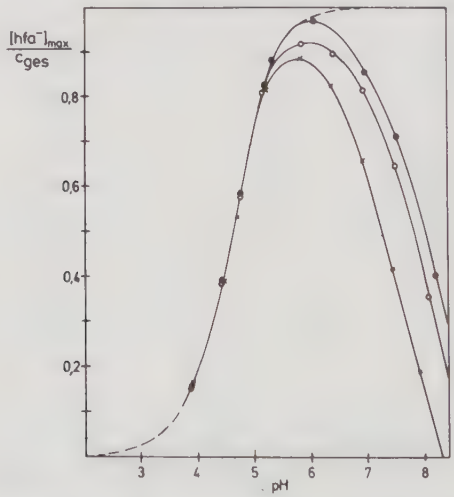


Abb.4.16. Abhängigkeit der Maximalkonzentration an hfa^- vom pH-Wert

● = 90% Stammpuffer
Ö = 50% Stammpuffer
x = 10% Stammpuffer

I = 0,2 (KCl-Zusatz)

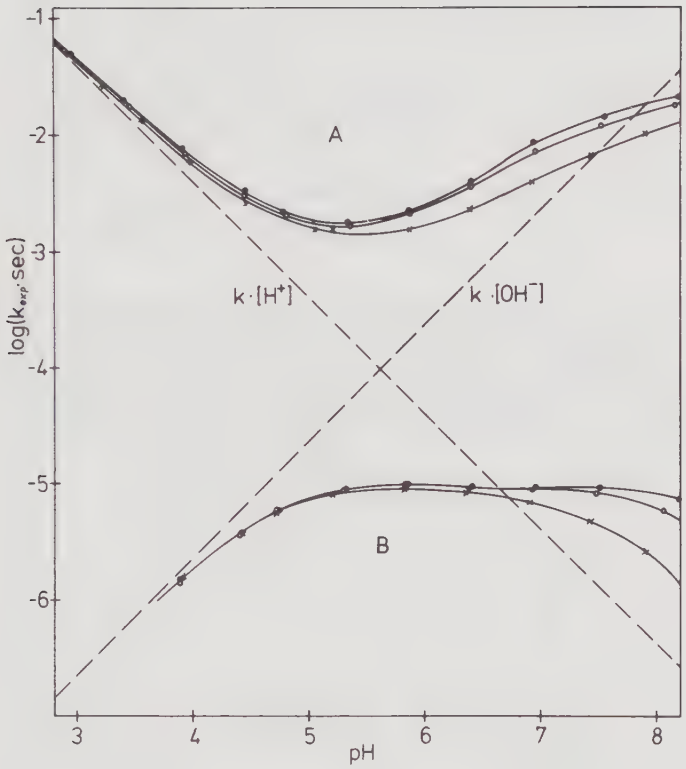


Abb.4.17. Geschwindigkeitskonstanten als Funktion des pH-Werts

● = 90% Stammpuffer A = Gleichgewichtseinstellung
o = 50% Stammpuffer mit Konkurrenzreaktion
× = 10% Stammpuffer B = langsame Zersetzung
I = 0,2 (KCl-Zusatz)

Die Ergebnisse sind in den Abb.4.16. und 4.17. dargestellt. Bei der Messung der einzelnen Punkte kann bei den verschiedenen Pufferkonzentrationen nicht immer der gleiche pH-Wert eingestellt werden. Um die Zwischenwerte zu erhalten, wurden die Punkte einer Kurve bei einer Pufferkonzentration durch ein Polynom beschrieben. Damit erhält man die in Abb.4.18. dargestellte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Pufferkonzentration.
Bei einfachen Reaktionen nimmt die Geschwindigkeitskonstante linear mit der Katalysatorkonzentration zu (Gl.4.13) (63).

$$k = \sum_{i}^{i} k_i [HA_i] \qquad (4.13)$$

Diese einfache Funktion beschreibt die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Gleichgewichtseinstellung (Abb.4.18) von der Pufferkonzentration nicht richtig. Die Konstante der langsamen Zersetzung und die Maximalkonzentration an hfa^- (Abb.4.16) zeigen ebenfalls keine lineare Abhängigkeit von der Pufferkonzentration.

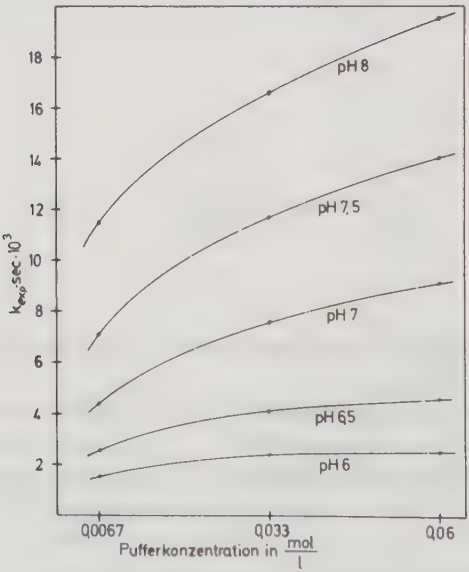


Abb.4.18. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Gleichgewichtseinstellung von der Pufferkonzentration

Es ist keine einfache Extrapolation auf die Pufferkonzentration null möglich. Qualitativ erkennt man aus den Abb.4.16. und 4.17., daß bei hohen pH-Werten die Konstanten der Gleichgewichtseinstellung und der langsamen Zersetzung sowie die Maximalkonzentration an hfa^- mit der Pufferkonzentration zunehmen. Bei niedrigen pH-Werten ist in allen Fällen kein nennenswerter Einfluß der Konzentration des Puffers erkennbar.

4.1.3.5. Vergleich der pH-Geschwindigkeitsprofile verschiedener Reaktionsmodelle

Da die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Pufferkonzentration nicht durch eine Gerade beschrieben werden kann, muß nach anderen Wegen zur Berechnung der Konstanten der unkatalysierten Reaktionen gesucht werden.
Die Geschwindigkeit von Reaktionen, die in mehreren Schritten ablaufen, wird vom langsamsten Teilschritt bestimmt. Reaktionen, an denen Protonen oder Hydroxyl-Ionen beteiligt sind, ändern ihre Geschwindigkeit mit dem pH-Wert. Diese Reaktionen stellen in extremen pH-Bereichen oft den langsamsten Teilschritt dar, was sich in einer linearen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom pH im pH-Geschwindigkeitsprofil zeigt.
Bei niedrigen pH-Werten, bei denen katalytische Effekte in Abb.4.17. nicht oder kaum wahrnehmbar sind, können die experimentellen Konstanten direkt mit den pH-Geschwindigkeitsprofilen der Reaktionsmodelle verglichen werden. Im Bereich höherer pH-Werte kann eine qualitative Extrapolation der katalysierten Konstanten auf die Pufferkonzentration null einen Vergleich ermöglichen.

In Abb.4.19. sind die pH-Geschwindigkeitsprofile für verschiedene Reaktionsmodelle dargestellt. Bei diesen Modellen wurde davon ausgegangen, daß die zur Zersetzung führende Spezies eine negative Ladung trägt oder die Zersetzung durch Reaktion eines OH^- mit einem ungeladenen Molekül erfolgt. Die Zersetzungsreaktion ist irreversibel.

Die oberen Kurven der einzelnen Darstellungen in Abb.4.19. sind mit der Gleichgewichtseinstellung, die unteren mit der langsamen Zersetzung vergleichbar.
Bild A in Abb.4.19. beschreibt die vom Enolat-Ion ausgehende Zersetzungsreaktion.

$$Z \longleftarrow hfa^{\ominus} \underset{-H^{\oplus}}{\overset{+H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} gD \qquad (A)$$

Z steht für eines der Zersetzungsprodukte.
Die Gleichgewichtseinstellung kann hier durch Gl.(4.7) beschrieben werden. Die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion ist nur abhängig von der Konzentration an hfa^{-}, die im Gleichgewicht durch Gl.(4.3) gegeben ist.
Der Vergleich mit den experimentell gefundenen Kurvenverläufen in Abb.4.17. zeigt deutlich, daß das Reaktionsmodell A die Reaktionen des Hhfa nicht richtig beschreibt.

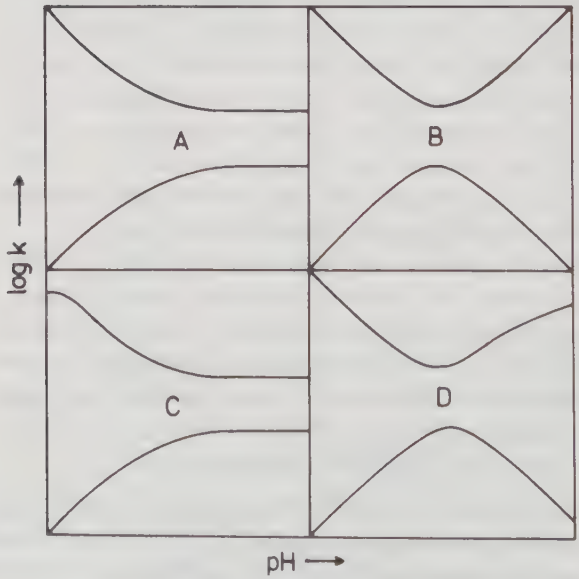


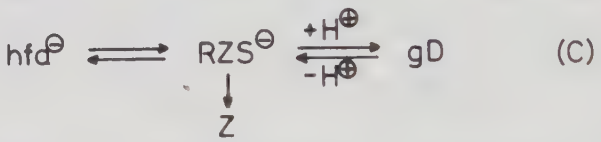
Abb.4.19. pH-Geschwindigkeitsprofile einiger Reaktionsmodelle

Die andere Form des Hhfa, die in wäßriger Lösung in grösserer Menge vorliegt, ist das gem-Diol. Das pH-Geschwindigkeitsprofil für die am gem-Diol angreifende Zersetzungsreaktion ist in Abb.4.19.B dargestellt.

$$hfa^{\ominus} \underset{-H^{\oplus}}{\overset{+H^{\oplus}}{\rightleftharpoons}} gD \xrightarrow{+OH^{\ominus}} Z \qquad (B)$$

Dieser Vorgang sollte dann ähnlich wie bei der Spaltung von β-Diketonen (64) durch Angriff eines OH^- auf das gem-Diol erfolgen. Bei niedrigen pH-Werten ist das pH-Geschwindigkeitsprofil nicht vom Fall A zu unterscheiden. Die OH^--Konzentration ist hier so gering, daß die Zersetzungsreaktion die Gleichgewichtseinstellung nicht stört.
Die langsame Zersetzungsreaktion wird mit zunehmender $[OH^-]$ schneller, erreicht ein Maximum und nimmt schließlich wieder ab. Bei hohen pH-Werten ist nach der Gleichgewichtseinstellung nach Gl.(4.3) praktisch nur noch hfa^- vorhanden. Für die Geschwindigkeit der Zersetzungsreaktion wird nun die Bildung von gem-Diol aus hfa^- und H^+ geschwindigkeitsbestimmend. $[H^+]$ nimmt mit zunehmendem pH-Wert ab und damit auch die Bildungsgeschwindigkeit des gem-Diols, dessen Reaktion mit OH^- so schnell ist, daß sie keinen Einfluß auf die Gesamtgeschwindigkeit hat. Das gem-Diol wird zu einer reaktiven Zwischenstufe.
Das pH-Geschwindigkeitsprofil für die langsame Zersetzungsreaktion stimmt mit den Experimenten überein. Bei der Gleichgewichtseinstellung im Bereich höherer pH-Werte findet im Fall B eine Konkurrenzreaktion zwischen der Bildung von hfa^- und der Zersetzung statt. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt dadurch nach Gl.(4.12) zu und nähert sich einer pH-abhängigen Asymptote, die identisch mit der Asymptote für die langsame Zersetzung bei niedrigen pH-Werten ist. Dieses Reaktionsmodell beschreibt die experimentellen Kurvenverläufe bis auf die Abweichung bei hohen pH recht gut.

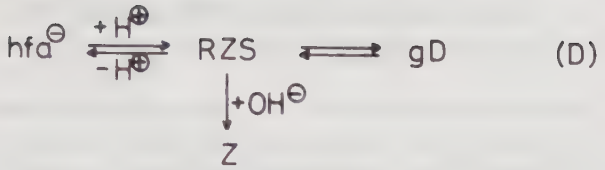
Der Vergleich der Modelle A und B zeigt, daß man bei Kenntnis der pH-Geschwindigkeitsprofile aufgrund kinetischer Messungen deutlich unterscheiden kann, ob die Zersetzung am gem-Diol oder am hfa^- erfolgt. In einer früheren Arbeit aus dem Hause (20) wurde das übersehen und versucht aufgrund thermodynamischer Daten den Mechanismus der Reaktionen des Hhfa aufzuklären. Dies führte zu der Annahme, daß die Zersetzungsreaktion an einer negativ geladenen Zwischenstufe erfolgt.



(C)

Das dafür zu erwartende pH-Geschwindigkeitsprofil ist in Abb.4.19.C dargestellt.
Bei der langsamen Zersetzungsreaktion steht RZS^- immer in einem pH-unabhängigen Gleichgewicht mit hfa^-. Man erhält deshalb den gleichen Kurvenverlauf wie im Fall A. Für die Gleichgewichtseinstellung erhält man ein etwas anderes Bild. Die pH-unabhängige Reaktion vom gem-Diol zum RZS^- wird bei hohen pH-Werten und die ebenfalls pH-unabhängige Reaktion vom hfa^- zum RZS^- bei niedrigen pH-Werten geschwindigkeitsbestimmend. Eine pH-abhängige Konkurrenzreaktion findet hier nicht statt.
Dieses Reaktionsmodell ist nach einem Vergleich mit den experimentellen Profilen ebenfalls zu verwerfen.

Das Reaktionsmodell B stimmt ziemlich gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, bis auf die Abweichung bei hohen pH-Werten, bei denen die Konstante der Gleichgewichtseinstellung einem pH-unabhängigen Grenzwert zu strebt. Es wird deshalb eine neutrale reaktive Zwischenstufe angenommen, an der die Spaltung unter Angriff eines OH^- erfolgt.



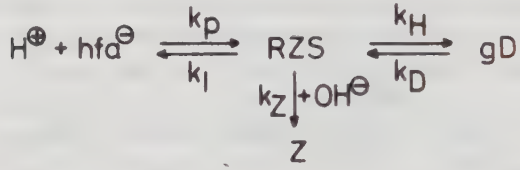
Für die langsame Zersetzungsreaktion erhält man einen Kurvenverlauf wie im Fall B, denn RZS steht hier in einem pH-unabhängigen Gleichgewicht mit dem gem-Diol. Bei der Gleichgewichtseinstellung kann bei niedrigen pH-Werten wie im Fall B die konkurrierende Zersetzungsreaktion vernachlässigt werden. Im Unterschied zum Fall B wird bei hohen pH-Werten die Reaktion vom gem-Diol zum RZS geschwindigkeitsbestimmend.

Unter den diskutierten Modellen beschreibt das Reaktionsmodell, bei dem die Zersetzungsreaktion an einer ungeladenen Zwischenstufe angreift, die experimentellen Ergebnisse am besten.
Frühere Arbeiten über die Spaltung von ß-Diketonen kommen zu dem Schluß, daß die Zersetzung bei ß-Diketonen am Keton erfolgt (65).
Das Keton oder dessen Monohydrat kann beim Hhfa die reaktive Zwischenstufe darstellen. Da die Reaktionen vom Keton zum gem-Diol nicht pH-abhängig sind, kann über die pH-Geschwindigkeitsprofile nicht ausgesagt werden, ob die reaktive Zwischenstufe mit dem Keton oder dessen Monohydrat identisch ist. Die Konzentration der RZS im Gleichgewicht ist jedenfalls sehr gering, denn eine CF_3-Gruppe an einer Keto-Gruppierung müßte in den ^{19}F-NMR-Spektren rechts vom gem-Diol einen Peak haben. Es wurde hier jedoch kein Signal gefunden.

4.1.3.6. Lösung der Geschwindigkeitsgleichungen für die Reaktionen des Hexafluoracetylacetons

4.1.3.6.1. Exakte Lösung

Das pH-Geschwindigkeitsprofil, das eine ungeladene reaktive Zwischenstufe einbezieht, hält dem Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen am besten stand.



Für die zeitliche Änderung der Konzentration an hfa^- gilt

$$\frac{d[hfa^-]}{dt} = [RZS] \cdot k_I - [hfa^-][H^+]k_p \qquad (4.14.)$$

und für die des RZS

$$\frac{d[RZS]}{dt} = [hfa^-][H^+]k_p + k_D[gD] - [RZS](k_I + k_H + k_Z[OH^-]) \qquad (4.15.)$$

Nach der Bodensteinschen Quasistationaritätshypothese kann die Änderung der Konzentration eines reaktiven Zwischenproduktes null gesetzt werden (66,67).
Für die Änderung der Konzentration an gem-Diol gilt

$$\frac{d[gD]}{dt} = [RZS]k_H - [gD]k_D \qquad (4.16.)$$

und für die Bildung eines der Zersetzungsprodukte Z

$$\frac{d[Z]}{dt} = [RZS][OH^-]k_Z \qquad (4.17.)$$

Außerdem muß die Gesamtkonzentration erhalten bleiben

$$C_{ges} = [hfa^-] + [gD] + [Z] \qquad (4.18.)$$

Die Lösung derartiger Zusammenhänge ist in allgemeiner Form in Lehrbüchern beschrieben (67,68). Analog dazu erhält man für den Fall, daß anfänglich nur gem-Diol eingesetzt wurde.

$$[hfa^-] = [gD]_0 \frac{k_D k_1}{(k_1 + k_H + k_Z[OH^-])(\rho_1 - \rho_2)} (e^{-\rho_2 t} - e^{-\rho_1 t}) \quad (4.19.)$$

Dabei bedeuten

$$\rho_1 = \frac{1}{2}(\varkappa_1 + \sqrt{\varkappa_1^2 - 4\varkappa_2}) \quad (4.20.)$$

$$\rho_2 = \frac{1}{2}(\varkappa_1 - \sqrt{\varkappa_1^2 - 4\varkappa_2}) \quad (4.21.)$$

wobei

$$\varkappa_1 = \frac{k_p[H^+](k_H + k_Z[OH^-])}{k_1 + k_H + k_Z[OH^-]} + \frac{k_D(k_1 + k_Z[OH^-])}{k_1 + k_H + k_Z[OH^-]} \quad (4.22.)$$

und

$$\varkappa_2 = \frac{k_p k_D k_Z K_w}{k_1 + k_H + k_Z[OH^-]} \quad (4.23.)$$

Gl.(4.21) beschreibt eine Reaktion, die sich aus zwei e-Funktionen zusammensetzt. Durch $\exp(-\varrho_2 \cdot t)$ nimmt $[hfa^-]$ ständig ab, während sie durch $\exp(-\varrho_1 \cdot t)$ zunimmt. Die Konzentration an hfa^- erreicht ihr Maximum nach

$$t_{max} = \frac{1}{\rho_1 - \rho_2} \cdot \ln \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (4.24.)$$

Aus den Experimenten erkennt man nur einzelne e-Funktionen, d.h. ϱ_1 und ϱ_2 müssen sehr verschiedene Werte haben.

Dabei ist ϱ_2 die Geschwindigkeitskonstante der langsamen Zersetzungsreaktion und ϱ_1 die der Gleichgewichtseinstellung.
Addiert man ϱ_1 und ϱ_2, so erhält man nach den Gl.(4.20) und (4.21) als Summe

$$\rho_1 + \rho_2 = \varkappa_1 \qquad (4.25.)$$

ϱ_2 ist nach Abb.4.17. mindestens um einen Faktor 100 kleiner als ϱ_1. Das bedeutet außerdem, daß innerhalb der Meßgenauigkeit gesetzt werden kann

$$\varkappa_1 \approx \rho_1 \approx k_{GG,exp} \qquad (4.26.)$$

$4\varkappa_2$ muß demnach sehr viel kleiner sein als $\varkappa_1^2$.

4.1.3.6.2. Lösung durch Näherungsmethoden

Die durch die Gleichungen (4.20) und (4.21) beschriebenen Lösungen lassen sich schlecht mit den experimentellen Ergebnissen vergleichen. Sinnvolle Näherungen sind deshalb angebracht.
Bei niedrigen pH-Werten muß die Zersetzungsreaktion bei der Gleichgewichtseinstellung nicht berücksichtigt werden. Man erhält dann analog zu Gl.(4.7) für die Konstante im Exponenten der e-Funktion

$$k_{Gn,exp} = \frac{k_H k_p [H^+]}{k_1 + k_H} + \frac{k_1 k_D}{k_1 + k_H} \qquad (4.27.)$$

Durch Vergleich mit Gl.(4.7) erkennt man, daß gilt

$$k_k = \frac{k_H k_P}{k_1 + k_H} \quad (4.28) \qquad k_e = \frac{k_1 k_D}{k_1 + k_H} \quad (4.29)$$

Für die Gleichgewichtskonstante K_{HI} gilt

$$K_{HI} = \frac{k_e}{k_k} = \frac{k_1 k_D}{k_H k_p} \qquad (4.30.)$$

Gl.(4.27) gilt nur für die Gleichgewichtseinstellung bei niedrigen pH-Werten. Bei höheren pH-Werten muß die zu den Zersetzungsprodukten führende Konkurrenzreaktion berücksichtigt werden. Die Reaktion vom Enolat-Ion zum RZS, beschrieben durch $k_p \cdot [H^+]$, kann hier wo $[H^+]$ sehr klein wird, vernachlässigt werde. Man erhält als Reaktionsschema

Aus Gl.(4.15) erhält man, wenn $[hfa^-] \cdot [H^+] \cdot k_p$ vernachlässigt werden kann mit der Bodensteinhypothese

$$[RZS] = [gD] \frac{k_D}{k_1 + k_H + k_Z [OH^-]} \qquad (4.31.)$$

Aus den Verhältnissen der Geschwindigkeiten der Konkurrenzreaktionen ergibt sich nach Integration (66)

$$[hfa^-] = [Z] \frac{k_1}{k_Z [OH^-]} \qquad (4.32.)$$

Ferner gilt

$$\frac{d[hfa^-]}{dt} = [RZS] K_1 \qquad (4.33.)$$

Durch Kombination von Gl.(4.18), (4.31),(4.32) und Einsetzen in Gl.(4.33) erhält man nach Integration

$$[hfa^-] = C_{ges} \frac{k_1}{k_1 + k_Z [OH^-]} \left(1 - e^{-k_D \frac{k_1 + k_Z [OH^-]}{k_1 + k_H + k_Z [OH^-]} t} \right) \qquad (4.34.)$$

Aus Gl.(4.34) kann die Geschwindigkeitskonstante der Gleichgewichtseinstellung bei höheren pH-Werten

$$k_{Gh,exp} = k_D \frac{k_I + k_Z[OH^-]}{k_I + k_H + k_Z[OH^-]} \qquad (4.35.)$$

und der Maximalwert von hfa^- abgelesen werden.

$$[hfa^-]_{max} = C_{ges} \frac{k_I}{k_I + k_Z[OH^-]} \qquad (4.36.)$$

Diese beiden Gleichungen können mit den experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Bei hohen pH-Werten strebt $k_{Gh,exp}$ dem Grenzwert k_D zu, d.h. hier wird die Dehydratationsreaktion vom gem-Diol zur RZS geschwindigkeitsbestimmend. Der Grenzwert wird umso schneller erreicht, je größer $(k_I + k_Z \cdot [OH^-])$ gegenüber k_H ist.
Nach Gl.(4.36) nimmt $[hfa^-]_{max}$ mit steigendem pH-Wert ab. Beide Gleichungen stimmen qualitativ mit den Ergebnissen überein.
Der Vergleich von Gl.(4.35) mit Gl.(4.22) zeigt, daß die gefundene Näherung für hohe pH-Werte verwendet werden kann. Wenn $[H^+]$ sehr klein ist, wird der erste Term in Gl.(4.22) vernachlässigbar und sie geht über in Gl.(4.35). Bei niedrigen pH-Werten dagegen kann $k_Z \cdot [OH^-]$ vernachlässigt werden und Gl.(4.22) geht über in Gl.(4.27). Die verwendeten Näherungen treffen auch nach der exakten Lösung für eingeschränkte pH-Bereiche zu.

Die experimentelle Geschwindigkeitskonstante für die langsame Zersetzungsreaktion $k_{Z,exp}$ oder φ_2 hat in Gl.(4.21) eine kaum auswertbare Form. Durch Näherung kann ein anschaulicherer Ausdruck gewonnen werden. Aus Abb.4.17. erkennt man, daß k_D wesentlich größer als $k_{Z,exp}$ sein muß und da das Hydratationsgleichgewicht wegen der geringen Konzentration an RZS weit auf der Seite des gem-Diols liegt, muß k_H noch größer als k_D sein. Für die Formulierung der langsamen Zersetzungsreaktion kann also Gleichgewicht zwischen RZS und gem-Diol angenommen werden. Außerdem gilt für die Konzentrationsänderung der RZS wieder die Bodenstein-Hypothese.

Man erhält dann aus Gl.(4.15)

$$[RZS] = [hfa^-] \frac{k_p [H^+]}{k_1 + k_Z [OH^-]} \qquad (4.37.)$$

Für die Bildung der Zersetzungsprodukte gilt Gl.(4.17) und mit Gl.(4.37) erhält man daraus

$$\frac{d[Z]}{dt} = [hfa^-] \frac{k_p k_Z K_w}{k_1 + k_Z [OH^-]} \qquad (4.38.)$$

Durch Einsetzen des Ausdrucks für $[hfa^-]$, der durch Kombination der Gl.(4.18) und (4.37) gewonnen wurde ergibt sich, wenn Gleichgewicht zwischen RZS und gem-Diol herrscht.

$$\frac{d[Z]}{dt} = (C_{ges} - [Z]) \frac{k_p k_Z K_w}{k_1 + k_Z [OH^-] + \frac{k_H}{k_D} k_p [H^+]} \qquad (4.39.)$$

Daraus kann $k_{Z,exp}$ abgelesen werden

$$k_{Z,exp} = \frac{k_p k_Z K_w}{k_1 + k_Z [OH^-] + \frac{k_H}{k_D} k_p [H^+]} \qquad (4.40.)$$

Diese Gleichung hat die Form einer Glockenkurve im pH-Geschwindigkeitsprofil einer Reaktion. Bei niedrigen pH-Werten nähert sich diese Funktion dem Grenzwert $k_D / k_H \cdot k_Z \cdot [OH^-]$, während sie bei hohen pH-Werten der Linie $k_p \cdot [H^+]$ nahekommt. Dadurch sind die Grenzwerte festgelegt, die, falls keine Katalyse auftritt, nicht überschritten werden dürfen.
Der Ausdruck in Gl.(4.40) geht durch ein Maximum bei

$$[H^+]_{max} = \sqrt{\frac{K_w}{k_p} \frac{k_D}{k_H} k_Z} \qquad (4.41.)$$

4.1.3.7. Auswertung der pH-Geschwindigkeitsprofile

Die angegebenen Gleichungen beschreiben die pH-Abhängigkeit der experimentellen Konstanten nur, wenn keine Katalyse auftritt. Bei pH-Werten kleiner 6 ist nach Abb.4.17. kaum eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Pufferkonzentration erkennbar. Die bei niedrigen pH-Werten gefundenen Konstanten können also zur Berechnung der individuellen Konstanten herangezogen werden.
Aus den experimentellen Konstanten der langsamen Zersetzung erhält man mit Gl.(4.40) bei niedrigen pH-Werten, bei denen $k_Z \cdot [OH^-]$ vernachlässigt werden kann

$$\frac{k_D}{k_H}\, k_Z \approx 2{,}3 \cdot 10^4 \cdot 1 \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$$

Das Maximum der Zersetzungsreaktion liegt nach Abb.4.17. bei pH 5,7. Mit Gl.(4.41) erhält man durch Einsetzen des Wertes für $k_D/k_H \cdot k_Z$ und mit $K_W = 10^{-14}$

$$k_p \approx 60 \cdot 1 \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$$

Aus der Gleichgewichtseinstellung bei niedrigen pH-Werten, bei denen der zweite Term in Gl.(4.27) vernachlässigt werden kann, erhält man

$$\frac{k_H\, k_p}{k_I + k_H} \approx 40 \cdot 1 \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$$

Durch Vergleich dieses Wertes mit k_p ergibt sich für das Verhältnis

$$\frac{k_H}{k_I} \approx 2$$

womit man aus Gl.(4.30) mit $K_{HI} = 2{,}25\ 10^{-5}$ erhält

$$k_D \approx 2{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot sec^{-1}$$

Weitere Informationen können aus den pH-Geschwindigkeitsprofilen nicht gewonnen werden. Alle Gleichungen, die einen Vergleich mit den experimentellen Werten erlauben, können durch die angegebenen Konstanten oder deren Verhältnisse beschrieben werden.
Eingesetzt in die Gl.(4.20) und (4.21) ergeben sich mit den angegebenen Konstanten oder deren Verhältnissen die in Abb.4.20. dargestellten Kurven. Vergleicht man die nach Gl.(4.21) mit den nach Gl.(4.40) berechneten Werten, so erhält man maximal eine Differenz von 1%. Die durch Näherung erhaltene Gleichung ist im Rahmen der Meßgenauigkeit verwendbar.

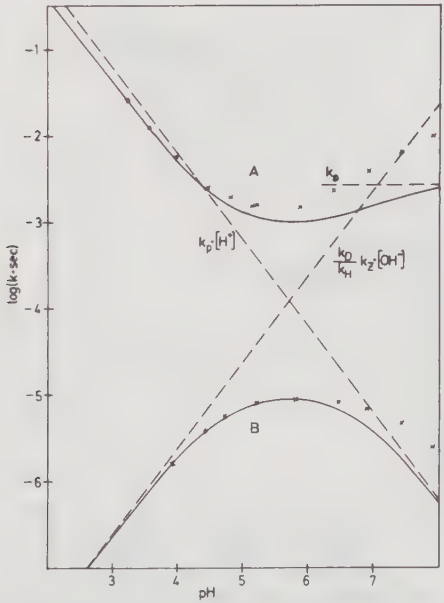


Abb.4.20. Berechnetes pH-Geschwindigkeitsprofil
A = Gleichgewichtseinstellung mit Konkurrenzreaktion
B = langsame Zersetzungsreaktion
× = experimentelle Werte für 10% Pufferkonzentration

Zum Vergleich sind auch die bei der niedrigsten Pufferkonzentration erhaltenen experimentellen Konstanten eingezeichnet. Sie sollten den Konstanten der unkatalysierten Reaktion, wie sie berechnet wurden, am nächsten kommen. Wie erwartet nimmt die Abweichung mit zunehmendem pH-Wert zu. Dieser Trend ist aus Abb.4.17. bekannt.
In Abb.4.21. ist die Abhängigkeit der Konstante der langsamen Zersetzung von der Pufferkonzentration in Verbindung mit den für die Pufferkonzentration null berechneten Konstanten dargestellt. Die homogenen Kurvenverläufe zeigen, daß die berechneten Konstanten nicht stark vom wahren Wert abweichen können.

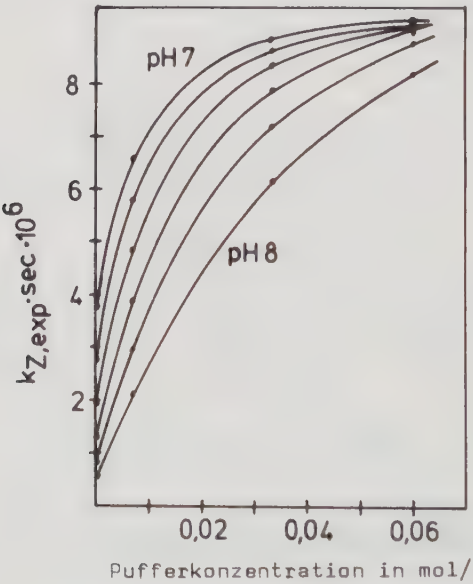


Abb.4.21. Abhängigkeit der Konstante der langsamen Zersetzung von der Pufferkonzentration von pH 7 bis pH 8 in Schritten von 0,2 pH
Die Werte bei der Pufferkonzentration null wurden nach Gl.(4.40) berechnet.

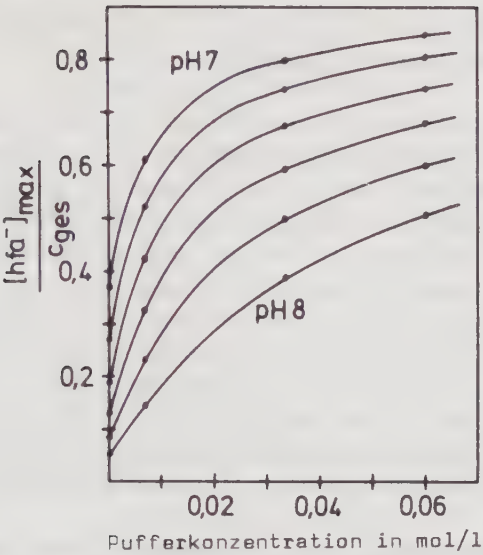


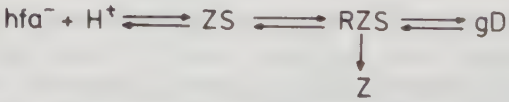
Abb.4.22. Abhängigkeit der Maximalkonzentration an hfa^- von der Pufferkonzentration von pH 7 bis pH 8 in Schritten von 0,2 pH
Die Werte bei der Pufferkonzentration null wurden nach Gl.(4.36) berechnet.

Für die Abhängigkeit der Maximalkonzentration an hfa^- von der Pufferkonzentration (Abb.4.22) erhält man einen ähnlich guten Anschluß der Kurvenzüge an die berechneten Werte.

Ausgehend von Gl.(4.36), die von den Bestimmungsgleichungen die einfachste Form hat, wurde versucht einen expliziten Ausdruck für die Abhängigkeit der Konstanten von der Pufferkonzentration zu gewinnen. Die erhaltenen Gleichungen sind jedoch mit den Ergebnissen nicht korrelierbar. Es wurden keine einfachen Funktionen gefunden, die die Abhängigkeit der experimentellen Konstanten von der Pufferkonzentration richtig beschreiben. Für die Extraktion, bei der mit ungepufferten Lösungen gearbeitet wird, sind die notwendigen Konstanten jedoch bekannt.

4.1.4. Aussagen über den Mechanismus der Reaktionen des Hexafluoracetylacetons

Die pH-Geschwindigkeitsprofile zeigen, daß die Reaktionen des Hhfa über eine reaktive Zwischenstufe ablaufen. In Abb.4.17. nimmt die Konstante der langsamen Zersetzung bei hohen pH-Werten mit der Pufferkonzentration zu. Hier erfolgt die Zersetzung so schnell, daß die Reaktion des hfa^- zur RZS geschwindigkeitsbestimmend ist. Diese Reaktion unterliegt also der Katalyse durch den Puffer. Die Maximalkonzentration an hfa^- (Abb.4.16) nimmt bei hohen pH-Werten ebenfalls mit der Pufferkonzentration zu, d.h. der Reaktionsschritt von der RZS zum hfa^- unterliegt ebenfalls der Katalyse. Beide Feststellungen ergänzen sich, denn wenn die Hinreaktion katalysiert wird, muß dies auch für die Rückreaktion gelten (69).
Bei dem Reaktionsmodell, das am besten mit den Experimenten übereinstimmt, wird die Reaktion vom RZS zum hfa^- als Dissoziation und die Reaktion vom hfa^- zum RZS als Protonierung betrachtet. Dissoziations- und Protonierungsreaktionen unterliegen jedoch bei einfachen Dissoziationsgleichgewichten nicht der allgemeinen Säure-Base-Katalyse. Da die Reaktionen zwischen der RZS und dem hfa^- offensichtlich katalysiert verlaufen, muß das Reaktionsmodell um eine weitere Zwischenstufe ZS, die zwischen dem RZS und dem hfa^- liegt, erweitert werden.



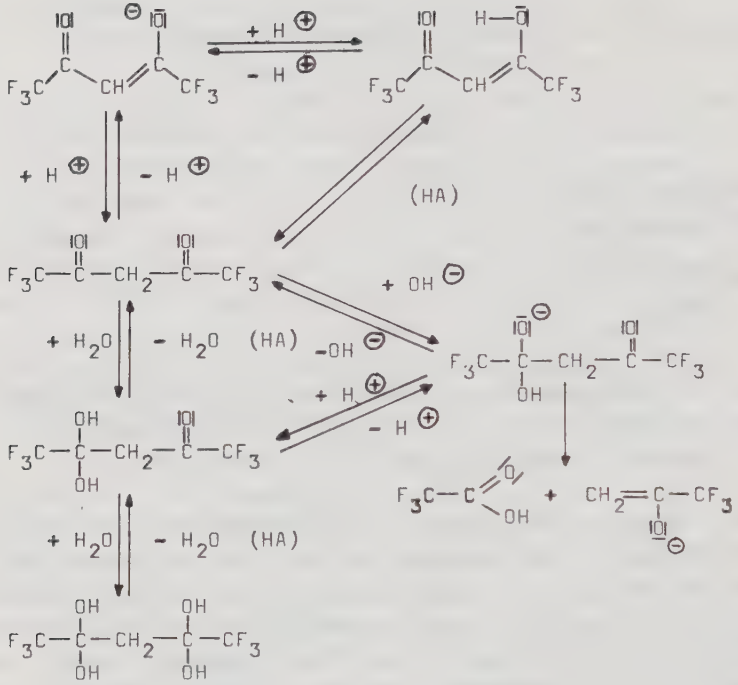
Es müssen dann die Reaktionen zwischen ZS und RZS sein, die der Katalyse unterliegen. Dies würde auch die negativen Aktivierungsentropien erklären, die für die Reaktion vom hfa^- zum RZS bzw. gem-Diol gefunden wurden (Tab.4.3).

Tabelle 4.3. Aktivierungsentropien und -enthalpien von Reaktionen des Hhfa (20)

Konstante	$\Delta H^{\#}$ · mol · kJ^{-1}	$\Delta S^{\#}$ · mol · K · J^{-1}
Gleichgewichtseinstellung bei pH 3	42	-127
langsame Zersetzung bei pH 7	80	-74

Bei der Gleichgewichtseinstellung bei pH 3 wird praktisch nur die Reaktion vom hfa^- zum gem-Diol gemessen und bei der langsamen Zersetzung bei pH 7 die Reaktion vom hfa^- zur RZS.
Die Aktivierungsentropien und -enthalpien geben nur über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, den Schritt mit der größten Aktivierungsenergie, in einer Reaktionsfolge Auskunft (70). Dabei hängt das Vorzeichen der Aktivierungsentropie von der Änderung des Ordnungsgrades zwischen Reaktanten und Übergangszustand ab. Bei Reaktionen zwischen gegensinnig geladenen Teilchen, wie bei der Protonierung des hfa^- ist eine positive Aktivierungsentropie zu erwarten (71). Für die katalysierten Reaktionen zwischen RZS und ZS dagegen müssen Katalysator und reagierendes Molekül eine bestimmte Orientierung aufweisen, was sich in einer negativen Aktivierungsentropie äußert.

Bei dem Reaktionsmodell, das eine negativ geladene Zwischenstufe einbezieht, werden die gefundenen negativen Aktivierungsentropien durch Lösungsmitteleffekte erklärt (20). Diese sind jedoch in wäßriger Lösung von untergeordneter Bedeutung, denn die Moleküle polarer Lösungsmittel weisen schon von vornherein ein hohes Maß an Orientierung auf (72).



Mechanismus der Reaktionen des Hhfa

Durch die Protonierung des hfa^- kann entweder das Keton oder das Enol entstehen, die dann nach obigem Schema weiter zum gem-Diol oder zu den Zersetzungsprodukten weiterreagieren können.

Von Hydratationsreaktionen an Ketonen und Aldehyden ist bekannt, daß sie allgemein säure-base-katalysiert verlaufen (73). Das sollte bei den Reaktionen zwischen dem Keton und dem gem-Diol nicht anders sein. Die Reaktionen zwischen Keto-Enol-Tautomeren unterliegen auch der allgemeinen Säure-Base-Katalyse (67). Eine Hydratation am konjugierten System des Enols erscheint unwahrscheinlich.

4.1.5. Verteilung des Hexafluoracetylacetons zwischen Chloroform und Wasser

Hexafluoracetylaceton existiert in wäßriger Lösung nur in Form des Enolat-Ions und gem-Diols in meßbarer Menge. In Chloroform dagegen liegt es nur in seiner Enolform vor. Unpolare Lösungsmittel können nicht als Protonenakzeptor zur Bildung des Enolat-Ions fungieren und das Keton nicht durch Bildung einer dem gem-Diol ähnlichen Verbindung stabilisieren. Hier ist das Enol die stabilste Form. Polare Lösungsmittel mit beweglichen sauren H-Atomen wie Alkohole dagegen bilden mit dem Keton Halbacetale(11), die energetisch günstiger liegen als das Enol und das Enolat-Ion.
Für die Verteilungskonstante K_{DR} von Hhfa zwischen Chloroform und Wasser wird ein Wert von 0,02 bei einer Ionenstärke von 0,1 und pH 2 der wäßrigen Phase angegeben (16).

$$K_{DR} = \frac{[Hhfa]_{org}}{[Hhfa]_{w}} \qquad (4.42.)$$

Dieser Wert beschreibt nach dem Bestimmungsverfahren das Verhältnis der Konzentration der Enolform im $CHCl_3$ zur Konzentration des gem-Diols im wäßrigen Puffer, denn andere Formen sind in wäßriger Lösung nicht in meßbarer Menge vorhanden. Bei pH 2 ist auch die Konzentration des hfa^- in der wäßrigen Phase vernachlässigbar klein.

Das hfa^- ist wegen seiner Ladung kaum in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich. So löst sich NH_4hfa in Chloroform praktisch nicht, ebenso wie das gem-Diol, während beide Verbindungen in polaren organischen Lösungsmitteln wie Ketonen, Äthern und niederen Alkoholen wie in Wasser recht gut löslich sind.
Im System Chloroform-Wasser liegt das Gleichgewicht der einzelnen Formen für das Enol fast ganz auf der Seite

des Chloroforms, während es für das hfa^- und das gem-Diol auf der Seite des wäßrigen Puffers liegt.

Bei der Extraktion befindet sich der Komplexbildner zunächst in der organischen Phase, während die Komplexbildung in der wäßrigen Phase, wo sich das zu komplexierende Metall-Ion befindet, erfolgt. Der Komplexbildner kann dabei in der Form seines Anions oder auch in seiner Enolform reagieren (43). Im Falle des Hhfa kann nur das Enolat-Ion die komplexbildende Spezies darstellen. Das gem-Diol kann nicht als Chelatbildner fungieren.

Da das Hhfa in der org.Phase als Enol vorliegt, in der wäßrigen Phase dagegen als hfa^- oder gem-Diol, muß beim Übergang des Hhfa von der organischen in die wäßrige Phase eine chemische Reaktion erfolgen. Die Konzentration des Enols ist in der wäßrigen Phase sehr viel kleiner als die des gem-Diols, deshalb muß das Enol eine sehr viel stärkere Säure sein als das gem-Diol. Beim Übergang von der organischen Phase in die wäßrige Phase wird es daher schnell zum hfa^- dissoziieren. Danach kann sich relativ langsam das Gleichgewicht zwischen dem hfa^- und dem gem-Diol in der wäßrigen Phase einstellen.
Diese Überlegung kann experimentell überprüft werden. Schüttelt man eine Lösung von Hhfa in $CHCl_3$ mit wäßriger Pufferlösung, so sollte sich nach einer ausreichenden Schüttelzeit aufgrund der angegebenen Verteilungskonstante nahezu das gesamte Hhfa in der wäßrigen Phase lösen. Die Reaktion vom Enolat-Ion zum gem-Diol ist bei pH-Werten größer 4 so langsam, daß nach der Phasentrennung die Konzentrationsänderung des Enolat-Ions in der wäßrigen Phase bequem spektralphotometrisch verfolgt werden kann. Bei konstantem pH-Wert erfolgt die Konzentrationsabnahme des hfa^- nach einer Reaktion 1.Ordnung, deren Konstante in Abb.4.23. für verschiedene pH-Werte eingetragen ist.

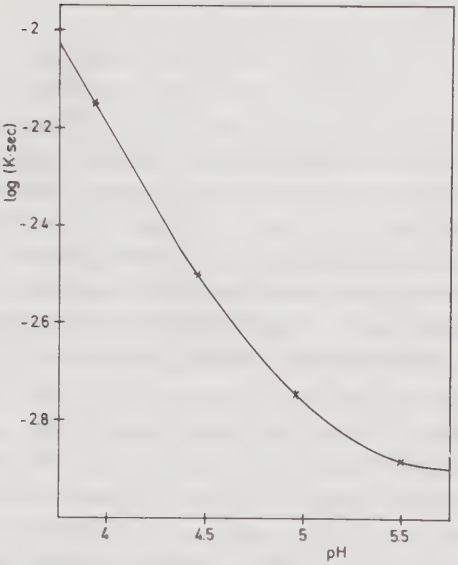
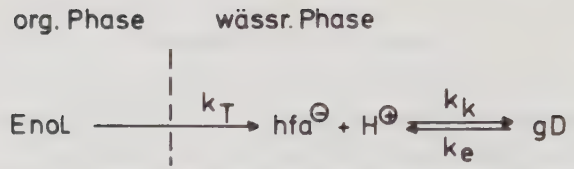


Abb.4.23. pH-Geschwindigkeitsprofil der Gleichgewichtseinstellung nach dem Phasentransfer

Die gemessenen Konstanten liegen recht genau auf der durchgezogenen Linie, die das pH-Geschwindigkeitsprofil der Gleichgewichtseinstellung zwischen dem hfa^- und dem gem-Diol (Abb.4.11) darstellt.
Die Vorgänge, die beim Übergang des Enols an der Phasengrenze ablaufen, sind sicher nicht einfach zu beschreiben. Tatsache ist, daß nach dem Transfer des Enols aus der organischen in die wäßrige Phase zunächst das Enolat-Ion entsteht, wonach sich dann das Gleichgewicht zwischen dem hfa^- und dem gem-Diol mit den bekannten Geschwindigkeiten einstellt.
Man erhält damit für den Ablauf der Reaktionen des Hhfa während der Extraktion das folgende einfache Schema.



Dieses Schema gilt für niedrige pH-Werte bis pH 5, bei denen die Zersetzungsreaktion so langsam ist, daß sie verglichen mit der schnellen Gleichgewichtseinstellung unberücksichtigt bleiben kann. Es wurde deshalb die reaktive Zwischenstufe nicht einbezogen. Bei der Extraktion von Metallen wird dieses Schema durch die am hfa^- angreifende Komplexbildung weiter kompliziert.

Vor Beginn des Schüttelns ist kein hfa^- in der wäßrigen Phase vorhanden. Während des Schüttelns nimmt die Konzentration an hfa^- durch den Übergang des Enols von der organischen in die wäßrige Phase und dessen Dissoziation zu, während sie bei niedrigen pH-Werten durch die Bildung des gem-Diols abnimmt. Die Konzentration des Enolat-Ions muß demnach während des Extraktionsvorgangs ein Maximum durchlaufen.
Um dieses Maximum berechnen zu können, muß die Geschwindigkeitskonstante k_T der Reaktion vom Enol in der organischen zum hfa^- in der wäßrigen Phase bekannt sein. Durch Messung ist die Konzentration an hfa^- während der Extraktion nicht zugänglich, denn beide Phasen sind beim Mischvorgang in innigem Kontakt.
Der einzige Weg zur Bestimmung der zeitlichen Lage und der Höhe des Maximums von hfa^- führt über die Berechnung, wozu k_T bekannt sein muß.

4.1.5.1. Kinetik des Phasentransfers von Hexafluoracetylaceton

Löst man reines Hhfa in Wasser auf, so setzt sich das Hhfa zunächst als Tropfen am Boden des Gefäßes ab. Erst nach längerem Schütteln entsteht eine homogene Lösung. In Pufferlösungen mit pH größer 5 löst sich das Hhfa relativ schnell, verglichen mit Puffern niedrigeren pH-Werts.
Diese Beobachtung beim Reagenzglasversuch macht die Aufnahme des pH-Geschwindigkeitsprofils der Phasentransferreaktion notwendig, denn das Hhfa liegt sowohl in reiner Form, wie es beim Reagenzglasversuch verwendet wurde, als auch in Chloroform, das die organische Phase bei der Extraktion darstellt, in seiner Enolform vor.
Die Phasentransferreaktion läßt sich am einfachsten in Rührzellen, wo kontinuierlich Proben entnommen werden können, untersuchen.

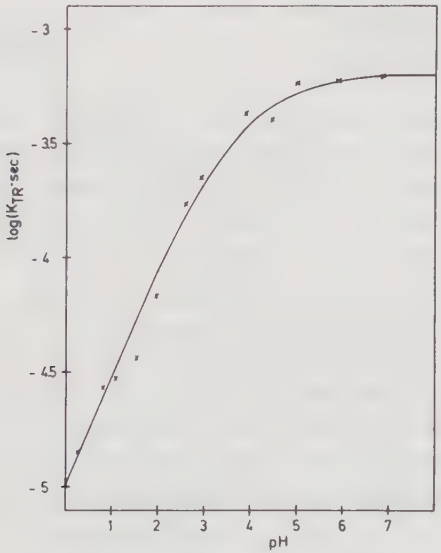


Abb.4.24. pH-Abhängigkeit der Phasentransferkonstante des Hexafluoracetylacetons

Innerhalb der Meßgenauigkeit läßt sich die Konzentrationsabnahme des Hhfa in der organischen Phase, die gleichbedeutend ist mit der Zunahme von $[hfa^-]$ und $[gD]$ in der wäßrigen Phase, wenn beide Phasen gleiches Volumen haben, durch eine e-Funktion beschreiben. Die gefundenen Transferkonstanten k_{TR} (Abb.4.24) zeigen die qualitativ erwartete pH-Abhängigkeit. Die Kurve in Abb.4,24. strebt bei hohen pH-Werten einem pH-unabhängigen Grenzwert zu, der gegeben ist durch

$$k_{DR} = 6{,}3 \cdot 10^{-4} \cdot sec^{-1}$$

Bei niedrigen pH-Werten nimmt die Transferkonstante linear mit $[H^+]^{0,5}$ ab, sie kann beschrieben werden durch

$$k_{GR} = 10^{-5} \cdot [H^+]^{-0,5} \cdot sec^{-1}$$

Analog zur Berechnung paralleler Widerstände erhält man für die Summenkonstante k_{TR} der Phasentransfergeschwindigkeit den Ausdruck

$$k_{TR} = \frac{k_{DR} \cdot k_{GR}}{k_{DR} + k_{GR}} \qquad (4.43.)$$

Nach dieser Gleichung wurde mit den angegebenen Werten für k_{DR} und k_{GR} die Transferkonstante k_{TR} für verschiedene pH-Werte errechnet und als durchgezogene Linie in Abb.4.24. eingezeichnet. Sie stimmt recht gut mit den experimentellen Konstanten überein.

Der Stoffübergang bei der Extraktion setzt sich aus drei relativ einfachen Schritten zusammen (33).

1. Diffusion des Stoffes zur Grenzfläche
2. Durchtritt des Stoffes durch die Grenzfläche, oft mit gleichzeitiger chemischer Reaktion, jedenfalls einer Umorientierung der Solvatationssphäre
3. Diffusion weg von der Grenzfläche

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist sicher nicht vom pH-Wert abhängig, sie ist jedoch auf der organischen Seite etwa dreimal langsamer als auf der wäßrigen Seite (33), sodaß die pH-unabhängige Konstante k_{DR} wahrscheinlich dem Diffusionswiderstand in der organischen Phase entspricht. Ob die pH-abhängige Konstante k_{GR} von einer chemischen Reaktion herrührt oder einem Grenzflächenwiderstand zuzuschreiben ist, kann durch Experimente bei verschiedenen Grenzflächen überprüft werden. Wenn die Geschwindigkeit einer Extraktion von der Phasengrenzfläche abhängig ist, so sind Stoffübergangseffekte sehr wahrscheinlich (33).
Es wurde deshalb die Transferkonstante k_{TR} in Bechergläsern verschiedenen Querschnitts bestimmt, wobei alle

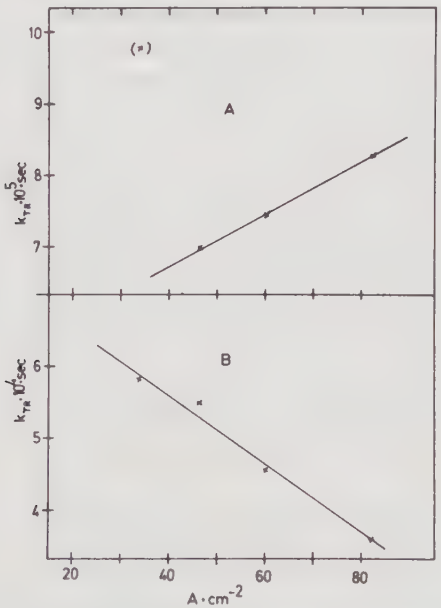


Abb.4.25. Abhängigkeit der Phasentransferkonstante von der Grenzfläche
A : bei pH 2 B : bei pH 7

anderen Parameter wie Temperatur, pH-Wert, Drehzahl der Rührer und die Schichtdicke beider Phasen konstant gehalten wurden (Abb.4.25). Die Grenzfläche A ist durch den Querschnitt der Bechergläser gegeben, wenn man von geringfügigen Bewegungen der Phasengrenze durch die strömenden Flüssigkeiten absieht.

Bei pH 7 nimmt die Transferkonstante, die hier k_{DR} entspricht mit zunehmender Grenzfläche ab. Das liegt sicher daran, daß bei diesem pH-Wert die Transferkonstante nur von der Diffusion in der organischen Phase bestimmt wird. Die Diffusion des Enols zur Grenzfläche wird unterstützt durch die Konvektion wegen des Rührens. In kleineren Bechergläsern muß, um die gleiche Schichtdicke der Phasen zu erhalten, ein geringeres Volumen verwendet werden. Da die Drehzahl der Rührer konstant gehalten wurde, fällt die Umwälzung und damit die Konvektion in der organischen Phase bei kleinem Volumen stärker ins Gewicht als bei größeren Volumina.

Bei pH 2 nimmt die Transferkonstante mit der Grenzfläche zu. Die Konstante k_{GR}, die bei pH 2 allein den Wert von k_{TR} bestimmt, kann als Grenzflächenwiderstand betrachtet werden, der mit zunehmender Grenzfläche abnimmt. Daß die gefundene Gerade der geometrischen Fläche A nicht direkt proportional ist, beruht sicher auf einer Erhöhung der Grenzfläche durch die sich bewegenden Flüssigkeiten, die mit abnehmendem Volumen zunimmt. Der bei $A = 34\ cm^2$ offensichtlich zu hohe Wert wird auf diesen beim kleinsten Volumen am stärksten wirkenden Effekt zurückgeführt.

Eine Konzentrationsabhängigkeit der Transferkonstanten konnte im Bereich von 0,1 mol/l bis 0,01 mol/l nicht festgestellt werden.

Mit speziellen Rührzellen, die trotz turbulent fließender Flüssigkeiten eine konstante Grenzfläche gewährleisten, können derartige Untersuchungen viel genauer gestaltet werden (38,74).

Für die pH-Abhängigkeit von k_{GR} bietet sich folgende Erklärung. Direkt an der Phasengrenze herrscht wahrscheinlich ein Dissoziationsgleichgewicht zwischen Enol und hfa^-. Da das Enol schlecht in der wäßrigen Phase löslich ist, wird dessen Rücktransport in die organische Phase schneller verlaufen als der Transport in die wäßrige Phase. Wenn nun die Konzentration des Enols an der Phasengrenze aufgrund des Dissoziationsgleichgewichts zu niedrigeren pH-Werten hin größer wird, so sollte auch der Rücktransport in die organische Phase zunehmen. Das kann der Grund dafür sein, weshalb die Transferkonstante mit dem pH-Wert kleiner wird.
Für die Extraktion mit der Extraktionsapparatur ist es wichtig, auch bei diesem System die Transferkonstante k_T zu kennen. Man erhält eine ähnliche pH-Abhängigkeit wie mit den Rührzellen (Abb.4.26).

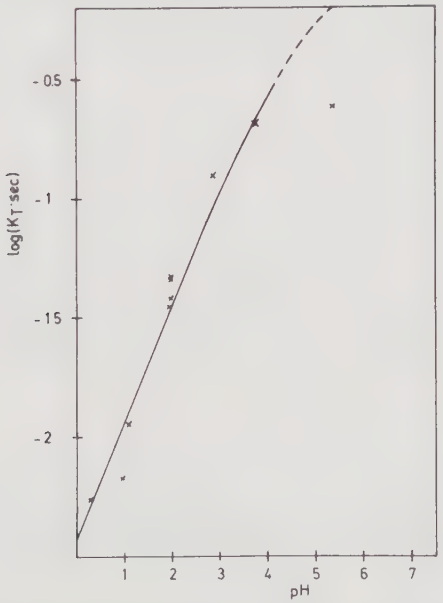


Abb.4.26. pH-Abhängigkeit der Phasentransferkonstante in der Extraktionsapparatur bei n = 30 min^{-1}

Bei der Bestimmung der Konstanten in Abb.4.26. mußte zur Probennahme der Extraktionsvorgang unterbrochen und die Trennung der Phasen abgewartet werden. Mit der Extraktionsapparatur können deshalb die Konstanten nicht so genau bestimmt werden wie bei den Rührzellenversuchen.

Entsprechend der stärkeren Durchmischung, die gleichbedeutend mit einer Erhöhung der Phasengrenzfläche ist, erfolgt der Phasentransfer in der Extraktionsapparatur bedeutend schneller als in den Rührzellen.
Für die pH-abhängige Konstante erhält man

$$k_G = 3{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot [H^+]^{-0{,}5} \cdot sec^{-1}.$$

Wegen der Schnelligkeit des Vorgangs kann der Diffusionswiderstand nur sehr ungenau bestimmt werden. Er liegt ungefähr bei 1 sec^{-1}. Diese Werte gelten für eine Drehzahl des Getriebes von n = 30 min^{-1}.

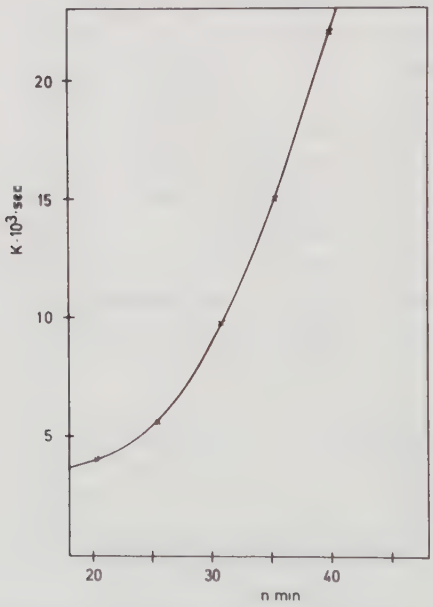


Abb.4.27. Abhängigkeit der Phasentransferkonstante bei pH 1 von der Drehzahl n

Mit steigender Drehzahl n erhöht sich mit dem Grad der Durchmischung die Grenzfläche und damit auch die Geschwindigkeit des Phasentransfers (Abb.4.27). Die Transferkonstante scheint exponentiell mit der Drehzahl anzusteigen. Im unteren Drehzahlbereich liegen wahrscheinlich laminare Strömungsverhältnisse vor. Bei turbulent strömenden Flüssigkeiten ist die Durchmischung bedeutend stärker.

4.1.5.2. Konzentrationsverläufe während der Extraktion

Mit der bekannten Transferkonstante k_T kann der Konzentrationsverlauf des hfa^- während der Extraktion mit der Apparatur berechnet werden. Durch die direkte Kopplung der Transferreaktion mit dem Gleichgewicht in der wäßrigen Phase erhält man nach dem Schema auf S.86 für die Änderung der Konzentration an hfa^- unter der Voraussetzung, daß beide Phasen gleiches Volumen haben

$$\frac{d[hfa^-]}{dt} = [Hhfa]_{org}\, k_T + [gD]k_e - [hfa^-]k_k[H^+] \qquad (4.44.)$$

Nach Mauser (66) erhält man für diese Differentialgleichung als Lösung, wenn sich zur Zeit t = 0 alles Hhfa in der organischen Phase befindet

$$\frac{[hfa^-]}{[Hhfa]_{org,o}} = \frac{k_T - k_e}{k_e + k_k[H^+] - k_T}\left(e^{-k_T t} - e^{-(k_e + k_k[H^+])t}\right) + \qquad (4.45.)$$

$$+ \frac{k_e}{k_e + k_k[H^+]}\left(1 - e^{-(k_e + k_k[H^+])t}\right)$$

Für die Abnahme der Konzentration des Enols in der organischen Phase gilt

$$[Hhfa]_{org} = [Hhfa]_{org,o} \cdot e^{-k_T t} \qquad (4.46.)$$

Die Konzentration an gem-Diol ergibt sich aus der Differenz

$$[gD] = [Hhfa]_{org,o} - [Hhfa]_{org} - [hfa^-] \qquad (4.47)$$

Die durch eine direkte Kopplung der Phasentransferkonstante mit den kinetischen Konstanten gewonnenen Konzentrationsverläufe in der wäßrigen Phase haben nur dann quantitative Gültigkeit, wenn die Diffusion des hfa^- bedeutend schneller erfolgt, als die daran angreifenden chemischen Reaktionen. Bei hohen pH-Werten ist die Einstellung des Gleichgewichts so langsam, daß diese Voraussetzung bestimmt erfüllt ist. Im Bereich niedriger pH-Werte dagegen findet die Bildung des gem-Diols sicher schon statt, bevor sich das hfa^- gleichmäßig im Bulk der wäßrigen Phase verteilt hat. In diesem Falle entsteht in der wäßrigen Phase ein Konzentrationsgradient (Abb.4.28) mit der höchsten Konzentration an hfa^- an der Phasengrenze und die nach den Gl.(4.45) bis (4.47) berechneten Konzentrationen zeigen nur noch den qualitativen Konzentrationsverlauf.

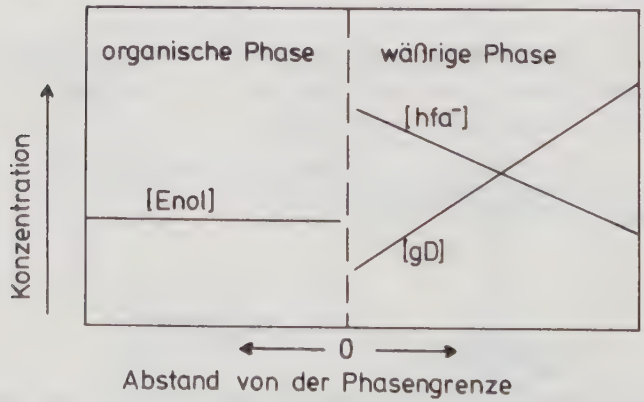


Abb.4.28. Mögliche Konzentrationsgradienten in der wäßrigen Phase während der Extraktion bei niedrigen pH-Werten

Nach den Gl.(4.45) bis (4.47) können mit den Werten für k_T aus Abb.4.26. und den im Abschnitt 4.1.3. bestimmten Konstanten $k_k = 40 \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$ und $k_e = 9 \cdot 10^{-4} \cdot sec^{-1}$ (bei 25°C und I = 0,2) die einzelnen Konzentrationsverläufe während der Extraktion berechnet werden (Abb.4.29).

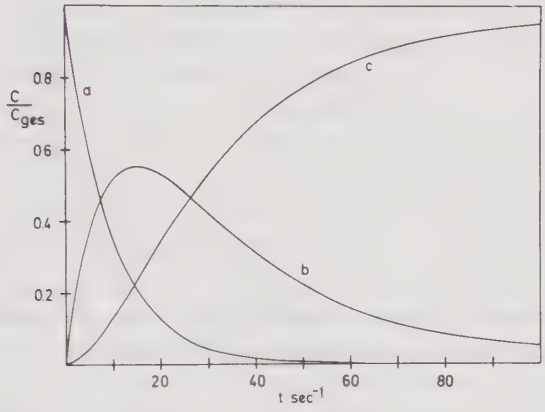


Abb.4.29. Konzentrationsverläufe während der Extraktion bei pH 3 und n = 30 min^{-1} $c_{ges} = [Hhfa]_{org,0}$
a = $Hhfa_{org}$ b = hfa^- c = gem-Diol

Differenziert man Gl.(4.45) nach t und setzt null, so erhält man für die Extraktionszeit der maximalen Konzentration an hfa^-

$$t_{max} = \frac{1}{k_T - k_e - k_k[H^+]} \ln \frac{k_T - k_e}{k_k[H^+]} \qquad (4.48.)$$

Die Abhängigkeit der Extraktionszeit der maximalen Konzentration an hfa^- vom pH-Wert ist in Abb.4.30. dargestellt. Setzt man die nach Gl.(4.48) berechneten Zeiten in Gl.(4.45) ein, so erhält man die in Abb.4.31. dargestellten Werte.

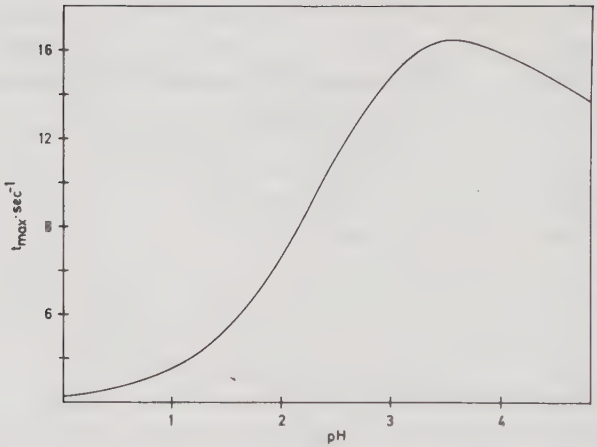


Abb.4.30. pH-Abhängigkeit der zeitlichen Lage des Maximums der Konzentration an hfa^- bei n=30 min^{-1}

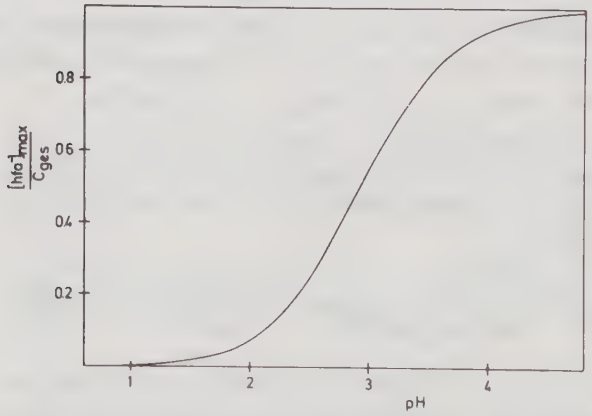


Abb.4.31. pH-Abhängigkeit der Maximalkonzentration an Enolat-Ion $c_{ges} = [Hhfa]_{org,0}$

Durch die zu niedrigen pH-Werten hin immer schneller werdende Reaktion des hfa^- zum gem-Diol und die langsamer werdende Zulieferung von hfa^- aus der organischen Phase wird die Maximalkonzentration immer geringer und auch nach kürzeren Extraktionszeiten erreicht. Die Kurve in Abb.4.30. durchläuft ein Maximum. Hier sind die Transfergeschwindigkeit und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung gleich groß.
Wenn die Durchmischung verstärkt, also die Drehzahl erhöht wird, nimmt die Maximalkonzentration zu. Die Konzentration an hfa^- fällt jedoch auch schneller wieder ab. Das Maximum in Abb.4.29. wird mit zunehmender Durchmischung höher aber auch enger.

Bei den Extraktionsexperimenten wird jedoch nicht kontinuierlich extrahiert, wie es Abb.4.29. beschreibt, sondern nach festgelegten Mischzeiten werden die Phasen zur Messung getrennt. Die Phasengrenzfläche wird dabei praktisch null, d.h. die Transferreaktion wird unterbrochen. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Enolat-Ion und dem gem-Diol läuft jedoch in der wäßrigen Phase weiter bis das Gleichgewicht erreicht ist. Beim erneuten Mischen gelangt über die Phasentransferreaktion wieder zusätzliches hfa^- in die wäßrige Phase. Die auf den Gleichgewichtswert abgesunkene Konzentration an Enolat-Ion wird wieder größer. Man erhält als Funktion der reinen Mischzeit den in Abb.4.32. dargestellten Kurvenverlauf.
Bei pH 1 wird das Konzentrationsmaximum so schnell erreicht, daß sich kontinuierliche und diskontinuierliche Extraktion in den zu den Mischintervallen gehörenden Endkonzentrationen nicht unterscheiden. Das ist anders bei höheren pH-Werten. Schon bei pH 2 wird nach den kurzen Mischintervallen die Maximalkonzentration und der Kurvenverlauf für die kontinuierliche Extraktion nicht mehr erreicht.

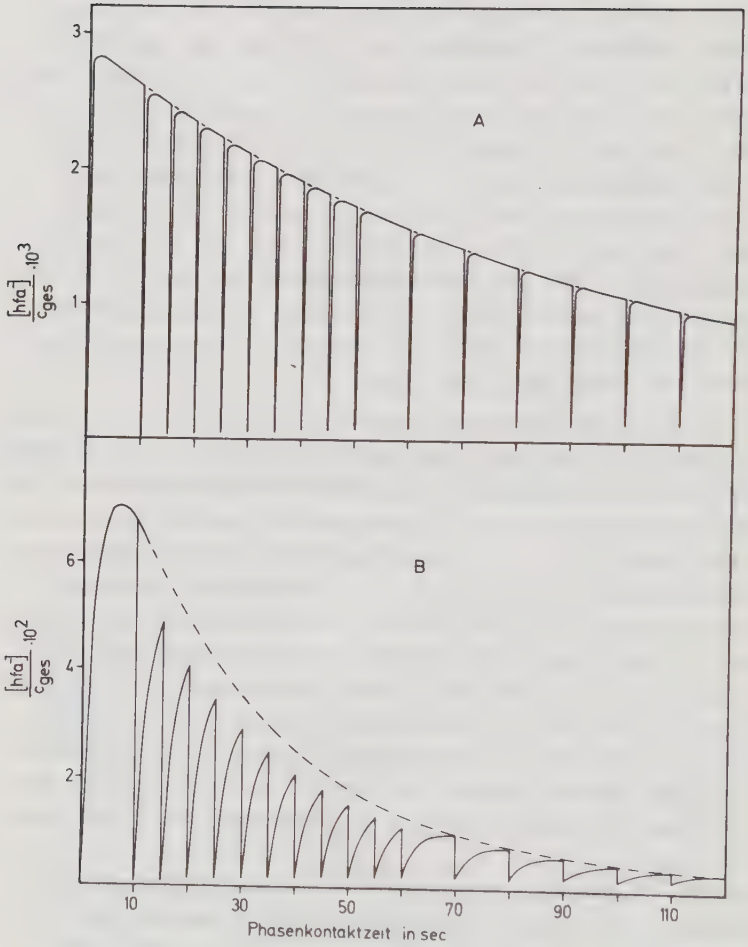


Abb.4.32. Konzentrationsverlauf von hfa^- bei der diskontinuierlichen Extraktion bei n = 30 min^{-1}
----- = kontinuierliche Extraktion

A = bei pH1 B = bei pH2

Man kann zumindest bei höheren pH-Werten die mit der Extraktionsapparatur gewonnenen Zeit-Kurven nicht mit einer kontinuierlichen Extraktion vergleichen.
Im Bereich niedriger pH-Werte jedoch ist es fraglich, ob die Diffusion des hfa^-, die allerdings von der Durchmischung unterstützt wird, sehr viel schneller ist als die Reaktion des hfa^- zum gem-Diol. Der durch Gl.(4.45) berechnete Konzentrationsverlauf des hfa^- hat dann nur noch qualitative Aussagekraft.

4.2. Extraktion mit Acetylaceton und seinen Fluorderivaten

4.2.1. Extraktion von Scandium und Zink im Gleichgewicht

Mit zunehmender Dissoziationskonstante des Komplexbildners ist bereits bei niedrigeren pH-Werten eine höhere Extraktionsausbeute zu erwarten. Obwohl die Bildungskonstante der Komplexe mit zunehmender Dissoziationskonstante des Komplexbildners abnimmt (Abb.2.1), ist nach Abb.2.2. bereits bei niedrigeren pH-Werten eine hohe Konzentration an Komplexbildner-Anion vorhanden, was sich in einer Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Komplexe und damit einer höheren Extraktionsausbeute äußern sollte.
Nach Abb.4.33. trifft dies zu, wenn man die Extraktionsausbeute-pH-Kurven von Scandium mit Hacac und Htfa vergleicht. Bei der Extraktion mit Hhfa setzt sich dieser Trend nicht fort. Ein Verteilungsverhältnis von 1 oder 50% Extraktion wird erst bei höheren pH-Werten als beim Hacac erreicht.

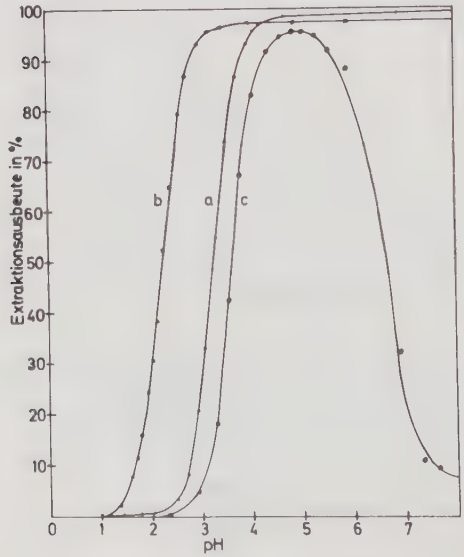


Abb.4.33. Extraktion von Sc^{3+} mit 0,1 mol/l Komplexbildner in $CHCl_3$
a = Hacac
b = Htfa
c = Hhfa

Die Erklärung hierfür ist einfach, wenn man berücksichtigt, daß das Hhfa eigentlich eine relativ starke Säure ist (geringe Bildungskonstante der Komplexe) und die Konzentration an Komplexbildner-Anion von der Gleichgewichtskonstante K_{HI} bestimmt wird. Hohe Ausbeuten bei der Extraktion mit Hhfa bereits bei niedrigen pH-Werten werden durch die Stabilität des gem-Diols verhindert. Das erklärt auch, weshalb die Stabilität der Komplexe des Hhfa nicht in der gleichen Weise von der Dissoziationskonstante abhängt wie die der anderen β-Diketone (Abb.2.1). Nach Gl.(2.8) kann mit den Daten aus den Tab.2.3. und 2.5. oder für Hhfa mit dem in dieser Arbeit bestimmten Wert für K_{HI} die Konzentration des Komplexbildner-Anions für jeden pH-Wert errechnet werden. Man erhält dann die in Abb.4.34. dargestellten Abhängigkeiten der Verteilungsverhältnisse von der Konzentration an Komplexbildner-Anion. Beim Hacac und Htfa erhält man den erwarteten idealen Kurvenverlauf. Die Grenzwerte, denen sich die Kurven in Abb.4.34. nähern, können durch die Löslichkeit

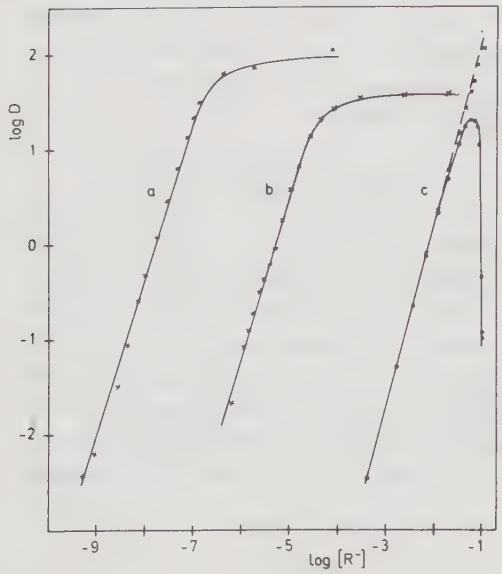


Abb.4.34. Verteilungsverhältnis als Funktion der Komplexbildnerkonzentration bei der Extraktion von Sc^{3+}
a = Hacac
b = Htfa
c = Hhfa
- - - - = Kurvenverlauf, wenn keine Hydroxokomplexe gebildet würden

der Komplexe in der organischen Phase gegeben sein. Im Falle des Hhfa ist zunächst ein linearer Anstieg zu erkennen. Kurz bevor die Maximalkonzentration an hfa^- von 0,1 mol/l erreicht wird fällt die Kurve abrupt ab. Dies ist auf eine Nebenreaktion des Sc^{3+}, die Bildung von Hydroxokomplexen zurückzuführen. Ab pH 6 ist nach Abb.2.2. nur eine unwesentliche Steigerung von $[hfa^-]$ mit zunehmendem pH-Wert möglich. Die Konzentration an OH^- nimmt jedoch laufend zu, was das Gleichgewicht zugunsten der Hydroxokomplexe verschiebt und aufgrund ihrer besseren Löslichkeit in der wäßrigen Phase das Verteilungsverhältnis verkleinert.
Nach Gl.(2.10)gilt dann für das Verteilungsverhältnis, solange die Metallkonzentration so gering ist, daß die Hydroxokomplexe nicht ausfallen

$$D = \frac{[MR_n]_{org}}{\sum_i [M(OH)_i^{(n-i)+}]} \qquad (4.49)$$

Die stufenweisen Bildungskonstanten der Hydroxokomplexe sind gegeben durch

$$K_i = \frac{[M(OH)_i^{(n-i)+}]}{[M(OH)_{(i-1)}^{(n+1-i)+}]\,[OH^-]} \qquad (4.50)$$

Eingesetzt in Gl.(4.49) erhält man damit

$$D = \frac{[MR_n]_{org}}{[M^{n+}] \sum_{i=0} K_i ! [OH^-]^i} \qquad (4.51)$$

und mit den Gl.(2.3) und (2.9) findet man

$$D = \frac{K_{DX}\, \eta_n [R^-]^n}{\sum_{i=0} K_i ! [OH^-]^i} \qquad (4.52)$$

Tabelle 4.4. Stufenweise Bildungskonstanten von Hydroxokomplexen (75)

	Hydroxokomplexe des Sc	Hydroxokomplexe des Zn
log K_1	9,1	6,31
log K_2	8,22	4,88
log K_3	7,42	3,12
log K_4	----	3,39

Nach Gl.(4.52) kann mit den Daten aus Tab.4.4. der Einfluß der Hydroxokomplexbildung auf das Verteilungsverhältnis berechnet werden. Multipliziert man die experimentell gemessenen Verteilungsverhältnisse mit dem Nenner in Gl.(4.52), so erhält man den in Abb.4.34.c gestrichelt dargestellten Kurvenverlauf. Diese Kurve beschreibt den Fall, daß keine Hydroxokomplexe gebildet würden, logD sollte deshalb linear mit $\log [hfa^-]$ ansteigen. Die geringfügige, jedoch erkennbare Abweichung der Punkte von der Geraden bei höheren $[hfa^-]$ ist auf den Einfluß der Zersetzungsreaktion zurückzuführen.

Bei der Extraktion im Gleichgewicht befindet sich im Falle des Hhfa nahezu der gesamte Komplexbildner in der wäßrigen Phase. Die Extraktionsausbeute-pH-Kurven wurden bei niedrigen pH-Werten, bei denen das Hhfa in der Form seines gem-Diols vorliegt, begonnen. Die Extraktion erfolgte aus ungepufferten Lösungen. Das Hhfa wirkt jedoch, die Gleichgewichtskonstante K_{HI} ist vergleichbar mit der Dissoziationskostante von Essigsäure, selbst als Puffer. Im Unterschied zum Acetat-Puffer stellt sich das Gleichgewicht zwischen hfa^- und gem-Diol jedoch relativ langsam ein.

Um eine merkliche Erhöhung des pH-Werts von z.B. pH 4,2 auf pH 4,4 zu erreichen, mußte bei der Komplexbildnerkonzentration von 0,1 mol/l zu den 64 ml der wäßrigen Phase ca.0,07 ml conc. NaOH-Lösung zugegeben werden. Es stellte sich zunächst ein hoher pH-Wert von ca. 6,5 ein, der sich entsprechend der Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung langsam dem Grenzwert von pH 4,4 näherte. Bei pH größer 5,5 ist nach Abschnitt 4.1.3. die Konkurrenzreaktion zu den Zersetzungsprodukten von Bedeutung.
Nach der für die geänderten Anfangsbedingungen modifizierten Gl.(4.19) läßt sich für diesen Fall mit den im Abschnitt 4.1.3. bestimmten Konstanten der Konzentrationsverlauf der verschiedenen Produkte berechnen (Abb.4.35). Es wurde hier allerdings mit einem konstant bleibenden pH-Wert von 6,5 gerechnet, was nicht ganz mit den experimentellen Gegebenheiten übereinstimmt, denn pH 6,5 bleibt nicht erhalten. Er strebt dem Grenzwert pH 4,4 zu. Nach ca.30 sec fällt der pH-Wert auf 6,3 ab und liegt nach 1 min bei pH 5,7, wo die Zersetzungsreaktion keinen grossen Einfluß mehr ausübt.

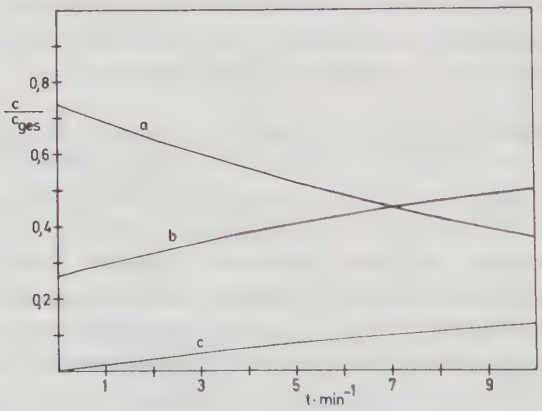


Abb.4.35. Konzentrationsverlauf nach einer Änderung des pH-Wertes
a = gem-Diol b = hfa^- c = Zersetzungsprodukte

Aus Abb.4.35. erkennt man, daß nach 30 sec ca. 1% des Hhfa gespalten wurde. Eine Abnahme von 1% liegt innerhalb der Fehlergrenzen. Es finden jedoch mehrere derartige Vorgänge beim Aufnehmen einer Extraktionsausbute-pH-Kurve statt. Nach zehn Punkten einer Kurve von pH 4,2 bis pH 6,2 sind mindestens schon 10% des Hhfa zersetzt. Mit zunehmendem pH-Wert bleibt nach der NaOH-Zugabe der hohe pH-Wert länger erhalten und der Einfluß der Zersetzungsreaktion wird zunehmend größer. Allerdings nimmt auch die Anfangskonzentration an gem-Diol ab, was die Bildung der Zersetzungsprodukte verkleinert. Bei Änderung des pH-Wertes in größeren Schritten werden bei großer anfänglicher Konzentration an gem-Diol nach der vermehrten Zugabe von NaOH hohe Anfangs-pH-Werte erreicht. Dadurch wird der Einfluß der Zersetzungsreaktion gesteigert. Dieser Effekt, der den Vorzug der Extraktionsapparatur, mit nur einem Extraktionsvolumen eine gesamte Kurve aufnehmen zu können, etwas einschränkt, darf bei der Extraktion mit Hhfa ab pH 4 nicht unberücksichtigt bleiben.

Bei der Extraktion von Zink liegen nicht die idealen Verhältnisse vor wie beim Scandium. Die gefundenen Extraktionsausbeuten liegen sehr viel niedriger (Abb.4.36). Der Abfall der Extraktionskurve mit Hacac bei höheren pH-Werten zeigt deutlich den weit größeren Einfluß der Hydroxokomplexbildung. Durch die Einbeziehung der Stabilität der Hydroxokomplexe des Zinks nach Gl.(4.52) erhält man mit den Daten aus Tab.4.4. die in Abb.4.37 gestrichelt eingezeichneten Kurvenverläufe.
Die Extraktionskurven mit Htfa und Hhfa sind nicht eindeutig auswertbar. Im Falle des Hhfa ist die Ursache dafür in der kleinen Bildungskonstante von $Zn(hfa)_2$ zu suchen.
Beim Htfa ist dies wahrscheinlich auf eine konkurrierende Zersetzungsreaktion zurückzuführen, denn verglichen

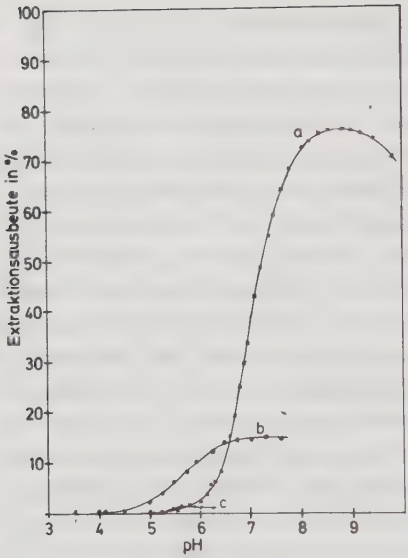


Abb.4.36. Extraktion von Zn^{2+} mit 0,1 mol/l Komplexbildner in $CHCl_3$
a = Hacac
b = Htfa
c = Hhfa

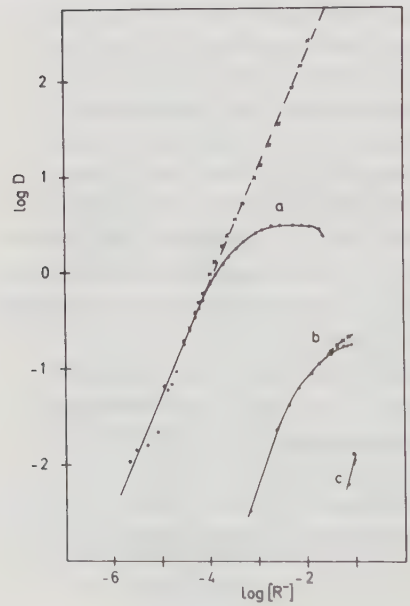


Abb.4.37. Verteilungsverhältnis als Funktion der Komplexbildnerkonzentration bei der Extraktion von Zn^{2+}
a = Hacac
b = Htfa
c = Hhfa
---- = Kurvenverlauf, wenn keine Hydroxokomplexe gebildet würden

mit der Scandium-Extraktion erfolgt der Anstieg der Extraktionsausbeute erst bei relativ hohen pH-Werten. Van Uitert u.a.(21) fanden bei der Titration von Trifluor-ß-Diketonen mit NaOH, daß bei der Neutralisation etwa die Hälfte des Komplexbildners zersetzt wird. Der Vorgang in der Extraktionsapparatur nach einer Erhöhung des pH-Werts durch Zugabe von NaOH ist mit einer Titration vergleichbar. Die nicht lineare Beziehung zwischen log D und log $[R^-]$ in Abb.4.37.b kann darauf zurückgeführt werde.
Es ist jedoch auch möglich, daß der Grenzwert, dem die Kurve in Abb.4.37.b offensichtlich zustrebt, durch die Löslichkeit des Komplexes in der organischen Phase gegeben sein kann. Für diesen Fall wird aus Gl.(2.10), wenn die Löslichkeit des Komplexes in der wäßrigen Phase berücksichtigt werden muß.

$$D = \frac{[MR_n]_{org}}{[MR_n] + [M^{n+}]} \qquad (4.53)$$

Mit den Gl.(2.3) und (2.9) erhält man daraus

$$D = (K_{DX} - D)\,\beta_n [R^-]^n \qquad (4.54)$$

Eine nach Gl.(4.54) versuchte Auswertung von Abb.4.37.b ergab die in Tab.4.5. angegebenen unsicheren Werte. Dieser Kurvenverlauf kann ebensogut durch die Zersetzung des Komplexbildners entstehen.

Tabelle 4.5.

Komplex	n	$K_{DX} \cdot \beta_n$
$Sc(acac)_n$	1,82 ± 0,05	$1,5 \cdot 10^{14}$
$Sc(tfa)_n$	1,79 ± 0,04	$3,5 \cdot 10^{9}$
$Sc(hfa)_n$	1,97 ± 0,02	$1,7 \cdot 10^{4}$
$Zn(acac)_n$	1,17 ± 0,02	$3,6 \cdot 10^{4}$
$Zn(tfa)_n$	(1,35 ± 0,04)	$(4,2 \cdot 10^{2})$

Die linearen Teile der anderen Kurven in den Abb.4.34. und 4.37. können mit Gl.(2.12) oder Gl.(4.52) ausgewertet werden (Tab.4.5).
Aus den Grenzwerten, denen sich die Kurven in Abb.4.34. (a + b) nähern, könnte der Verteilungskoeffizient K_{DX} abgelesen werden. Zumindest bei der Extraktion von Sc mit Hacac liegt der Grenzwert jedoch so hoch, daß auch das maximal mit der Extraktionsapparatur meßbare Verteilungsverhältnis erreicht worden sein kann.
Die Daten in Tab.4.5. zeigen, daß Scandium wahrscheinlich als ScR_2^+ und Zink vermutlich als ZnR^+ extrahiert wird. Das Gegenion kann OH^- oder ClO_4^- sein. Um einen Aufschluß über die Zusammensetzung der extrahierten Komplexe zu gewinnen wurde deshalb versucht Sc mit Hhfa im präparativen Maßstab zu extrahieren. Das gefundene nicht kristalline Produkt von weißer Farbe, das bis 250°C keinen Schmelzpunkt zeigt, ist mit Sicherheit nicht mit $Sc(hfa)_3$ identisch.
Es muß deshalb bezweifelt werden, daß im Gleichgewicht Komplexe extrahiert werden können, die sich für die Spurenanalyse durch Gaschromatographie eignen.

4.2.1.1. Synergistische Extraktion von Zink

Die Koordinationszahl von Zink wird mit fünf oder sechs angegeben. Durch die Komplexbildung mit Chelatliganden werden maximal vier Koordinationsstellen und die Ladung abgesättigt. Die restlichen Koordinationsstellen werden von dem Teilchen mit dem stärksten nucleophilen Charakter, das sich im Extraktionssystem befindet, besetzt. Bei der einfachen Extraktion (Abb.4.36) geschieht dies durch Wasser. Enthält das Extraktionssystem einen stärkeren Elektronendonator wie Isobutylamin, so bilden sich Amin-Addukte und man erhält die in Abb.4.38. dargestellten Extraktionsausbeute-pH-Kurven.
Der Ersatz des neutralen Liganden Wasser durch Isobutylamin (IBA) wirkt sich in zweifacher Hinsicht positiv auf das Extraktionsverhalten aus. Durch die Adduktbildung mit dem stärkeren Elektronendonator wird die Elektronendichte im Komplex und damit dessen Stabilität erhöht.

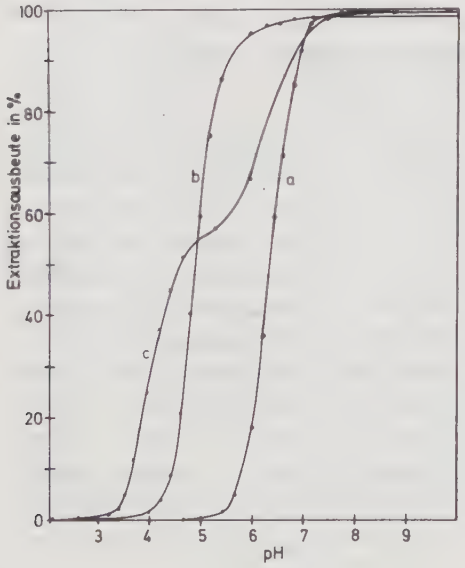


Abb.4.38. Extraktion von Zn^{2+} mit 0,1 mol/l Komplexbildner und 0,2 mol/l Isobutylamin in $CHCl_3$
a = Hacac
b = Htfa
c = Hhfa

Besonders bei den Komplexen mit Htfa und Hhfa, bei denen wegen des Elektronenzuges der CF_3-Gruppen die Elektronendichte im Komplex niedriger ist als bei denen des Hacac, wirkt sich dieser Effekt stark aus. Außerdem erhöhen die lipophilen Gruppen des Amins die Löslichkeit des Komplexes in der organischen Phase.

Der Wendepunkt in der Extraktionskurve mit Hhfa wird durch die Darstellung in Abb.4.39. erklärbar. Der zunächst lineare Anstieg von log D mit $\log[R^-]$ flacht früher ab als bei der Extraktion von Scandium. Hier enthält das System zusätzlich Isobutylamin (IBA), das bei der Reaktion vom gem-Diol zum Enolat-Ion als nucleophiles Agens an den positivierten C-Atomen der reaktiven Zwischenstufen angreifen kann. Dadurch kann die Gesamtkonzentration an freiem Komplexbildner verringert werden.

Der Anstieg des Verteilungsverhältnisses bei der Maximalkonzentration an hfa^- läßt auch eine andere Erklärung zu. Die weitere Zunahme des Verteilungsverhältnisses muß auf die Anwesenheit des Isobutylamins zurückzuführen sein, denn durch die Erhöhung des pH-Werts kann die Konzentration an hfa^- nicht mehr gesteigert werden.

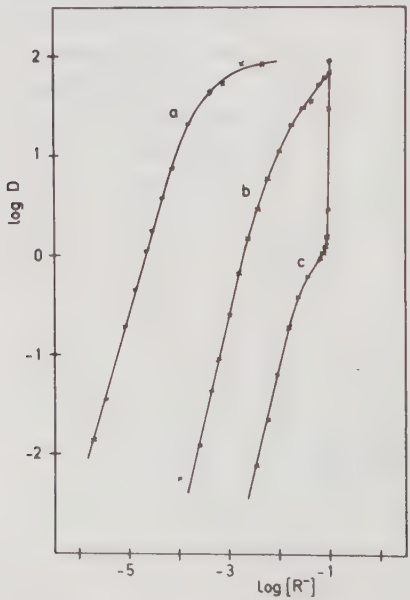


Abb.4.39. Verteilungsverhältnis als Funktion der Komplexbildnerkonzentration bei der synergistischen Extraktion von Zink
a = Hacac
b = Htfa
c = Hhfa

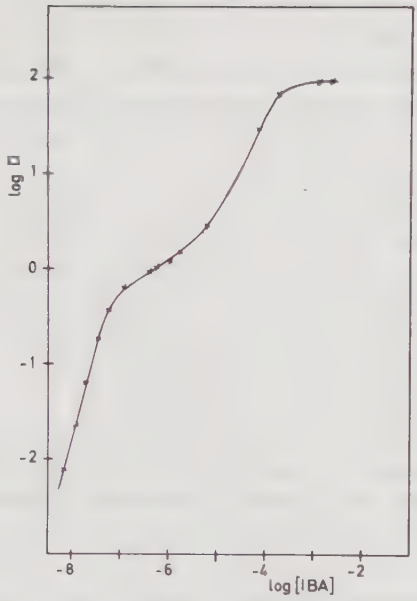


Abb.4.40. Abhängigkeit des Verteilungsverhältnisses von der freien IBA-Konzentration bei der synergistischen Extraktion von Zink mit Hhfa

Isobutylamin liegt in saurer Lösung zu einem gewissen Anteil in seiner protonierten Form vor, die nicht als Elektronendonator oder neutraler Ligand fungieren kann. Die Protonierungskonstante des IBA wird angegeben mit

$$K_{IP} = 10^{10,72} \quad (75)$$

Mit zunehmendem pH-Wert wird die Konzentration an unprotoniertem IBA größer, d.h. das Gleichgewicht wird zugunsten der IBA-Addukte der Zinkkomplexe verschoben. Am Wendepunkt in Abb.4.40. kann demnach die Löslichkeit von $Zn(hfa)_2(IBA)(H_2O)$ in der organischen Phase der begrenzende Faktor für die Extraktionsausbeute sein. Mit steigendem pH-Wert und damit steigender IBA-Konzentration kann sich der besser in der unpolaren Phase lösliche Komplex $Zn(hfa)_2(IBA)_2$ bilden.

Das bei pH 9 mit Hhfa extrahierte Produkt wurde als $Zn(hfa)_2(IBA)_2$ identifiziert.
Nach Gl.(2.12) können aus den linearen Kurventeilen in Abb.4.39. einige Konstanten errechnet werden. Sie sind in Tab.4.6. aufgelistet.

Tabelle 4.6.

Komplex	n	$K_{DX} \cdot \beta_n$
$Zn(acac)_n(IBA)_x$	1,75 ± 0,03	$1,4 \cdot 10^8$
$Zn(tfa)_n(IBA)_x$	1,88 ± 0,16	$8,5 \cdot 10^4$
$Zn(hfa)_n(IBA)_x$	2,06 ± 0,06	912

Die Anzahl der IBA-Liganden x ist bei niedrigen pH-Werten wahrscheinlich eins. Erst bei höheren pH-Werten, bei denen die freie IBA-Konzentration zunimmt, wird sich x auf zwei erhöhen.
Aus dem Vergleich der Konstanten für $Zn(acac)_2(H_2O)$ und $Zn(acac)_2(IBA)_x$ ergibt sich eine synergistische Steigerung um den Faktor 4000, der bei den Komplexen des Htfa und Hhfa noch größer sein sollte. Es ist jedoch fraglich, ob synergistische und einfache Extraktion direkt verglichen werden können, denn die Anzahl der Komplexbildnerliganden ist offensichtlich unterschiedlich.

Im Gegensatz zur Extraktion mit Hhfa, wo immer ein ganzzahliger Wert für n erhalten wird, ergeben sich mit den anderen Komplexbildnern gebrochene Werte für n. Das kann seine Ursache haben in den ungenauen Angaben für K_{DR} und K_a oder mag auch auf die Komplexbildung durch die Enolform zurückzuführen sein.

4.2.2. Kinetik der Extraktion von Scandium

Um optimal mit der Extraktionsapparatur arbeiten zu können muß bekannt sein nach welcher Zeit sich das Extraktionsgleichgewicht eingestellt hat.
In Abb.4.41. ist der zeitliche Verlauf der Extraktion von Scandium mit den drei Komplexbildnern dargestellt. Beim Hacac und Htfa lagen die pH-Werte zu Beginn bei pH 11,5 und beim Hhfa bei pH 1,5. Während des Mischvorgangs geht der saure Komplexbildner in die wäßrige Phase über und erniedrigt deren pH-Wert. Nach der Einstellung des Gleichgewichts lag der pH-Wert bei der Extraktion mit Hacac bei pH8,6 und bei der mit Htfa bei pH 5,4. Der Unterschied ist auf die unterschiedlichen Säurestärken zurückzuführen. Bei der Extraktion mit Hhfa wurde wegen der schon hohen Wasserstoffionenkonzentration keine Erniedrigung des pH-Werts festgestellt.
Nach Abb.4.41. genügt eine Mischzeit von 60 sec zur Einstellung des Extraktionsgleichgewichts beim Hacac und beim Htfa.

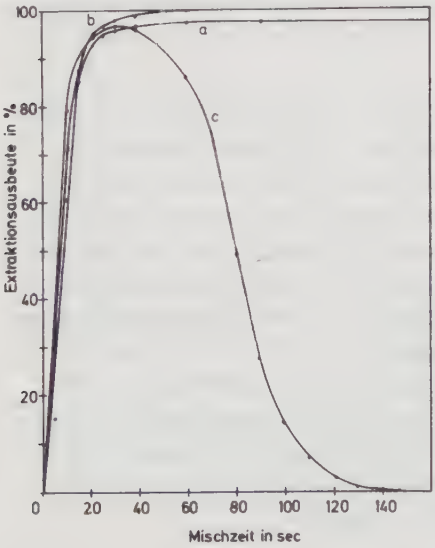


Abb.4.41. Zeitabhängigkeit der Extraktion von Sc^{3+} aus ungepufferten Lösungen
a = Hacac
b = Htfa
c = Hhfa

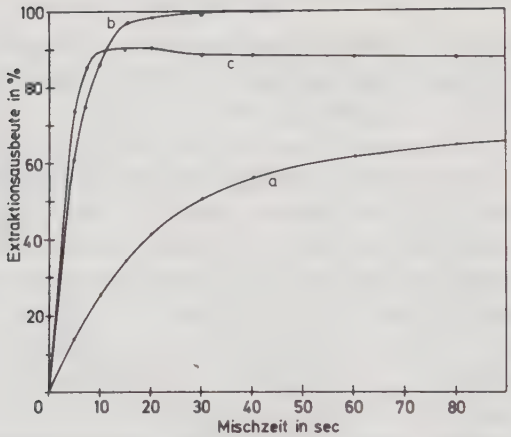


Abb.4.42. Zeitabhängigkeit der Extraktion von Scandium aus gepufferten Lösungen bei pH 5
a = Hacac b = Htfa c = Hhfa

Der Abfall der Extraktionsausbeute bei der Extraktion mit Hhfa nach längeren Mischzeiten ist auf die Bildung des gem-Diols zurückzuführen und wird gesondert im Abschnitt 4.2.3. untersucht.

Nach Abb.4.33. ist bei pH 5 mit jedem der Komplexbildner maximale Extraktion zu erwarten. Es wurde deshalb aus einem Natriumacetat-Puffer von pH 5 extrahiert. Aus den in Abb.4.42. dargestellten Ergebnissen erkennt man, daß die Extraktion mit Htfa und Hhfa genauso schnell verläuft wie aus ungepufferten Lösungen. Stark verringert scheint die Extraktionsgeschwindigkeit mit Hacac. Mit der Anwendung des Puffers wurde nur der pH-Wert und die Ionenstärke verändert. Ein Einfluß der Ionenstärke auf die Komplexbildungsgeschwindigkeit kann ebenso wie der Einfluß des pH-Werts auf die Transfergeschwindigkeit zur Erklärung dienen. Eine stichhaltige Begründung können nur zusätzliche Experimente liefern.

4.2.3. Kinetisch kontrollierte Extraktion von Scandium mit Hexafluoracetylaceton

Da die Konzentration des hfa^- in der wäßrigen Phase während der Extraktion bei niedrigen pH-Werten ein Maximum durchläuft (Abb.4.29), sollten höhere Extraktionsausbeuten als sie der Gleichgewichtskonzentration an hfa^- entsprechen würden, möglich sein. Es wird eine Konkurrenzreaktion zwischen Komplexbildung und der Bildung des gem-Diols stattfinden. Wenn die Komplexbildung in der wäßrigen Phase nicht viel langsamer als die Bildung des gem-Diols ist und der Transfer des Komplexes in die organische Phase schnell erfolgt, ist eine kinetisch kontrollierbare Extraktion von Metallionen mit Hhfa zu erwarten.
Es wurde deshalb die Kinetik der Extraktion mit Hhfa am Modellmetallion Sc^{3+} als Funktion der Komplexbildner-

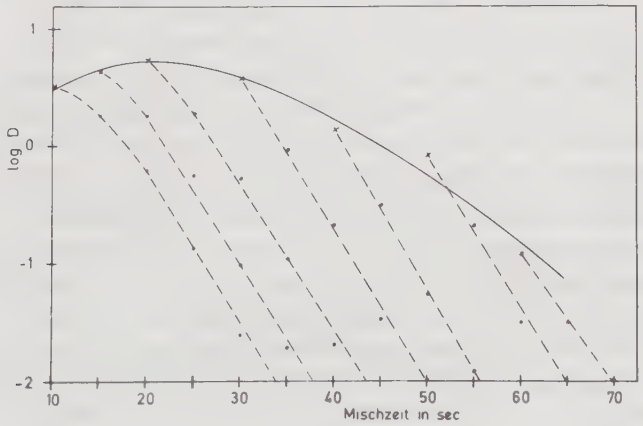


Abb.4.43. Kinetik der Extraktion von Sc^{3+} mit 0,01 mol/l Hhfa in $CHCl_3$ bei pH 3 und n = 30 min^{-1}
———— = kontinuierliche Extraktion
– – – – – = diskontinuierliche Extraktion

konzentration, des pH-Werts der wäßrigen Phase und des Durchmischungsgrades (Drehzahl) untersucht.
In Abb.4.43. sind die bei pH 3 (Acetat-Puffer) erhaltenen log D-Zeit-Kurven dargestellt. Die durchgezogene Linie beschreibt die gemessenen Verteilungsverhältnisse, wenn der Mischvorgang bis zum Meßpunkt nicht unterbrochen wurde. Anschließend wurden nach kurzen Mischintervallen von 5 sec weitere Meßpunkte aufgenommen, die durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet sind.
Nach Abb.4.30. erreicht die Konzentration von hfa^- bei pH 3 nach 15 sec ihr Maximum, während bei der kontinuierlichen Extraktion (Abb.4.43) das maximale Verteilungsverhältnis nach ca. 20 sec erreicht wird.
Bei der diskontinuierlichen Extraktion wird mit der Phasentrennung der Transfer des Hhfa von der organischen in die wäßrige Phase unterbrochen, während die Reaktion vom hfa^- zum gem-Diol weiterläuft. Beim erneuten Mischen beider Phasen wird nach der kurzen Phasenkontaktzeit von 5 sec deshalb eine sehr viel geringere hfa^--Konzentration erreicht. Der Konzentrationsverlauf bei pH 3 ist noch extremer als der in Abb.4.32. für pH 2 dargestellte. Dadurch kann der schnelle Abfall des Verteilungsverhältnisses bei der diskontinuierlichen Extraktion bei pH 3 erklärt werden.

Der gleiche Versuch wurde bei pH 2 aus einem Na-Acetat/HCl-Puffer durchgeführt (Abb.4.40). Hier kann innerhalb der Meßgenauigkeit nicht mehr zwischen kontinuierlicher und diskontinuierlicher Extraktion unterschieden werden.
Das maximale Verteilungsverhältnis wird nach ca. 8 sec und die maximale hfa^--Konzentration (Abb.4.30) nach 10 sec erreicht.
Die Kurve a in Abb.4.44 wurde durch Extraktion aus einer Citrat-Puffer-Lsg. von pH 2 erhalten. Das deutlich niedriger liegende Verteilungsverhältnis ist auf die Sta-

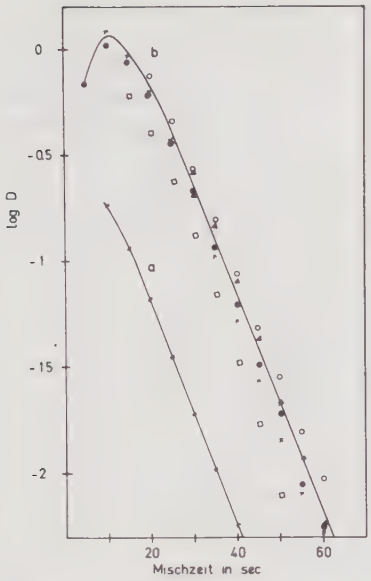


Abb.4.44. Kinetik der Extraktion von Sc^{3+} mit 0,01 mol/l Hhfa in $CHCl_3$ bei pH 2 und n=30 min^{-1}
a = Citrat-Puffer
b = Na-Acetat/HCl-Puffer
•,x,□,○,△ = nach verschiedenen Anfangsmischzeiten begonnene Kurven

bilität der Citrat-Komplexe des Scandiums zurückzuführen.

Aus den Abb.4.43. und 4.44. gelangt man zu folgenden Schlüssen. Bei pH 2 und kleiner kann der zeitliche Verlauf der Extraktion mit der Extraktionsapparatur verfolgt werden, da sich kontinuierliche und diskontinuierliche Extraktion nicht mehr voneinander unterscheiden. Der Vorteil der Extraktionsapparatur, mit nur einem Extraktionsvolumen eine gesamte Kurve aufnehmen zu können bleibt erhalten.

Die Extraktionsausbeute ist abhängig von der Art des Puffers. Um Nebenreaktionen weitgehend ausschließen zu können, wurde bei den folgenden Experimenten zwischen pH 1 und pH 2 aus einem HCl/KCl-Puffer (I=0,2) extrahiert.

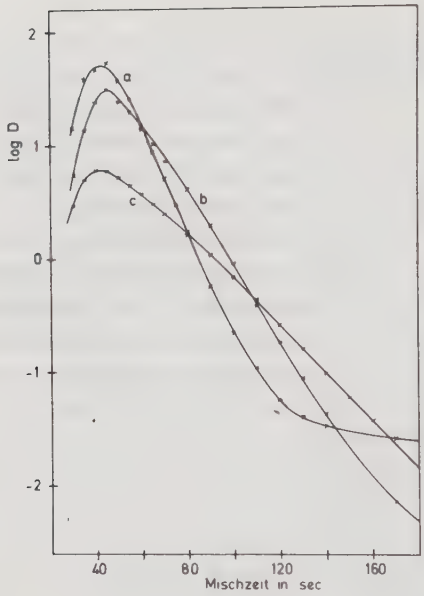


Abb.4.45. Kinetik der Extraktion von Sc^{3+} mit 0,1 mol/l Hhfa in $CHCl_3$ bei n=30 min^{-1}
a = pH 2
b = pH 1,5
c = pH 1

Abb.4.45. zeigt bei verschiedenen pH-Werten erhaltene Extraktionskurven. Mit steigendem pH-Wert wird das maximale Verteilungsverhältnis zunehmend größer und fällt schneller wieder ab. Die Maxima liegen zwischen 20 und 25 sec Mischzeit.
Bei niedrigeren Komplexbildnerkonzentrationen liegen diese Maxima bei so kurzen Mischzeiten, daß sie bei pH 1 und pH 1,5 nicht mehr erfaßt werden können (Abb.4.46). Offensichtlich ist nicht nur die Höhe des Maximums sondern auch seine zeitliche Lage von der Anfangskonzentration an Hhfa in der organischen Phase abhängig. Abb.4.47. verdeutlicht diesen Trend.

Erhöht man die Phasengrenzfläche durch Steigerung der Drehzahl, so erhält man die in Abb.4.48. dargestellten Kurven. Mit zunehmender Grenzfläche wird das maximale Verteilungsverhältnis schneller erreicht, liegt höher und fällt schneller wieder ab.

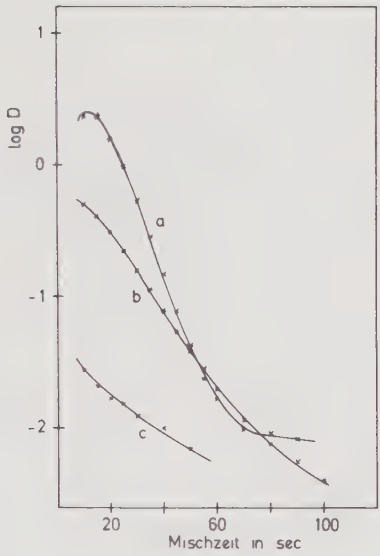


Abb.4.46. Kinetik der Extraktion von Sc^{3+} mit 0,01 mol/l Hhfa in $CHCl_3$ bei n=30 min^{-1}
a = pH 2
b = pH 1,5
c = pH 1

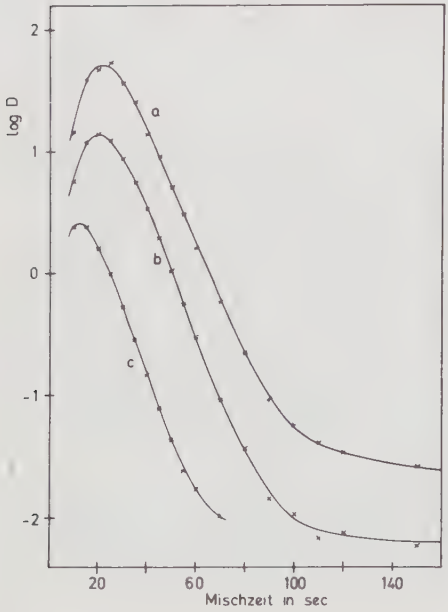


Abb.4.47. Kinetik der Extraktion von Sc^{3+} bei n=30 min^{-1} und pH 2 in $CHCl_3$
a = 0,1 mol/l Hhfa
b = 0,033 mol/l Hhfa
c = 0,1 mol/l Hhfa

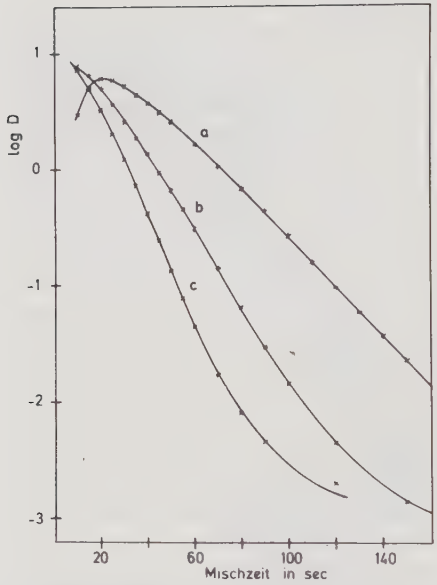


Abb.4.48. Kinetik der Extraktion von Sc^{3+} mit 0,1 mol/l Hhfa in $CHCl_3$ bei pH 1
a : n = 30 min^{-1}
b : n = 35 min^{-1}
c : n = 40 min^{-1}

Die Maxima werden mit zunehmender Drehzahl höher und enger.

Nach Gl.(4.45) kann für jeden pH-Wert und für jede Mischzeit die hfa^--Konzentration errechnet werden und daraus nach Gl.(2.12) mit den im Abschnitt 4.2.1. bestimmten Konstanten K_{DX} β_n das Verteilungsverhältnis D. Dabei ist Voraussetzung, daß Komplexbildung und Komplextransfer sehr schnell sind, daß also Gleichgewicht zwischen der hfa^--Konzentration in der wäßrigen Phase und dem Komplex in der organischen Phase herrscht. In diesem Falle sind die maximal möglichen Verteilungsverhältnisse zu erwarten.
Der Vergleich der berechneten mit den experimentellen Ergebnissen zeigt, daß die experimentell gefundenen Verteilungsverhältnisse weit höher liegen.

Qualitativ stimmen die Ergebnisse aus der Extraktionskinetik mit den im Abschnitt 4.1.5. errechneten hfa^--Konzentrationsverläufen überein.
Mit zunehmendem pH-Wert wird das maximale Verteilungsverhältnis ebenso wie die maximale hfa^--Konzentration später erreicht. Daß mit zunehmender hfa^--Konzentration das Verteilungsverhältnis zunimmt entsprich Gl.(2.12), nicht jedoch die Konzentrationsabhängigkeit der zeitlichen Lage des Maximums.
Um die gefundenen hohen Verteilungsverhältnisse erklären zu können, muß der Reaktionsort der Komplexbildung eine weit höhere Konzentration an hfa^- haben als es der mittleren Konzentration in der wäßrigen Phase entspricht.
Nach Abb.4.28. können bei niedrigen pH-Werten in der wäßrigen Phase Konzentrationsgradienten mit der höchsten hfa^--Konzentration an der Phasengrenze auftreten.
Die Reaktionszone muß an die Phasengrenze verlegt werden.
Die Phasengrenze selbst entzieht sich dem Experiment.
Um die Vorgänge dort deuten zu können ist man auf Vermutungen angewiesen.
Man kann sich die Reaktionen an der Phasengrenze folgendermaßen vorstellen.
Die Enolform des Hhfa wird aus dem Bulk der organischen Phase an die Grenzfläche transportiert. Dieser Vorgang erfolgt umso schneller je kleiner die Schichtdicke der organischen Phase und je stärker die Konvektion oder Durchmischung ist.
Das Enol tritt unter Dissoziation durch die Grenzfläche. Eine hohe Konzentration an hfa^- sollte vorwiegend auf der wäßrigen Seite herrschen.
Das hfa^- kann nun weiter in die wäßrige Phase diffundieren. Dort oder bereits an der Phasengrenze kann es mit einem Proton zum Enol oder Keton reagieren. Wird an der Phasengrenze das Enol gebildet, so kann dieses zurück

in die organische Phase transportiert werden, wo es energetisch begünstigt ist. Bildet sich das Keton, so entsteht daraus das gem-Diol, das sich besser in der wäßrigen Phase löst.
Das hfa^- kann jedoch auch mit einem Metallion unter Bildung der ersten Stufe eines Chelatkomplexes reagieren, dessen neutrale Stufe besser in der organischen Phase löslich ist.
An der Phasengrenze sollte Gleichgewicht herrschen zwischen Enol, Keton, hfa^- und dem Chelatkomplex. Für die Komplexbildung muß allerdings das Metallion aus der wäßrigen Phase herantransportiert werden.

Die Extraktionskurven in den Abb.4.44. bis 4.48. setzen sich offensichtlich aus zwei e-Funktionen zusammen, wobei die ansteigende den Transport des Komplexes in die organische Phase oder die Bildung des Komplexes an der Phasengrenze beschreibt. Der langsamere Vorgang bestimmt die Anstiegsgeschwindigkeit. Nachdem das maximale Verteilungsverhältnis überschritten ist, erfolgt der umgekehrte Vorgang. Mit der Konzentration an Enol in der organischen Phase wird die hfa^--Konzentration an der Phasengrenze nach Gl.(4.45) immer geringer und das Gleichgewicht verschiebt sich nach längeren Extraktionszeiten zugunsten des Metallions.
Es kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß die Enolform an der Komplexbildung beteiligt ist, dagegen spricht jedoch der Verlauf bei der diskontinuierlichen Extraktion (Abb.4.43).
Bei der kinetisch kontrollierbaren Extraktion müssen Komplexbildung und Komplextransfer schnell erfolgen. Der Komplex muß gut in der organischen Phase löslich sein.

4.2.3.1. Kinetisch kontrollierte Extraktion anderer Metalle

Um zu zeigen, daß eine kinetisch kontrollierbare Extraktion nicht nur auf das Metall Scandium beschränkt ist, wurden auch andere Metalle nach kurzen Schüttelzeiten als Hexafluoracetylacetonate extrahiert und isoliert.

Im Reagenzglasversuch zeigt sich an der Färbung der organischen Phase, daß die Rückextraktion des Cu^{2+} bedeutend schneller als die des Fe^{3+} erfolgt. Nach fünf Minuten Schüttelzeit befindet sich nahezu das gesamte Kupfer wieder in der wäßrigen Phase, während hierzu im Falle des Eisens mehr als eine halbe Stunde geschüttelt werden mußte.
Für die präparative Darstellung wurden stöchiometrische Mengen Hhfa in Chloroform und Metallion in wäßrigem HCl/KCl-Puffer (pH 1,5) 15 sec lang im Scheidetrichter geschüttelt und nach der Phasentrennung die organische Phase abgetrennt. Die gefundenen Ausbeuten sind in Tabelle 4.7. angegeben.

Tabelle 4.7. Ausbeuten bei der kinetisch kontrollierten Extraktion

Hexafluoracetylacetonat von	Sc^{3+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	UO_2^{2+}
Ausbeute	74%	53%	35%	14%

Die hier gefundenen Ausbeuten können nicht direkt mit denen durch Extraktion im Spurenbereich möglichen verglichen werden. Es wurden hier im Gegensatz zu den Untersuchungen im Abschnitt 4.2.3., bei denen die Metallkonzentration so gering war, daß die hfa^--Konzentration praktisch nicht beeinflußt wurde, stöchiometrische

Mengen an Metallion eingesetzt. Dadurch kann besonders bei der Extraktion von UO_2^{2+} und Cu^{2+} die Löslichkeit des Komplexes in $CHCl_3$ erreicht worden sein.

Beim Versuch Pb^{2+}, Ce^{3+}, La^{3+} und Al^{3+} kinetisch kontrolliert zu extrahieren wurden keine nennenswerten Ausbeuten gefunden.

Im Unterschied zur Extraktion im Gleichgewicht erhält man durch kinetisch kontrollierte Extraktion klar definierte Produkte, die bis auf den Uran-Komplex unzersetzt sublimiert werden können.

Die angegebenen Ausbeuten bei der kinetisch kontrollierten Extraktion können noch gesteigert werden, wenn bei höheren pH-Werten extrahiert wird. Bei pH 3 z.B. ist die Maximalkonzentration an hfa^- mindestens 20mal größer als bei pH 1,5.
Soll bei der gaschromatographischen Analyse des Extrakts ein Elektroneneinfangdetektor verwendet werden, so muß als organische Phase ein Lösungsmittel gewählt werden, das keine Halogene oder Chalkogene enthält. Hierfür bieten sich Cyclohexan oder Benzol an. Bei Verwendung eines Massenspektrometers als sehr spezifischer Detektor kann Chloroform als organische Phase beibehalten werden.

5. Zusammenfassung

Mit dem Einsatz einer neu entwickelten Extraktionsapparatur konnten die Voraussetzungen für eine eingehende Untersuchung der Extraktion von Metallen mit Acetylaceton und seinen Fluorderivaten geschaffen werden.

Im Unterschied zum Batch-Verfahren, wo längere Schüttelzeiten keinen sich summierenden Zeitaufwand erfordern, ist für den optimalen Einsatz der Extraktionsapparatur die Kinetik der Gleichgewichtseinstellung bei der Extraktion von Bedeutung. Das Verteilungsgleichgewicht des Hexafluoracetylacetons liegt fast ganz auf der Seite der wäßrigen Phase, wo die Komplexbildung durch Reaktion des Metallions mit dem Enolat-Ion stattfindet. Der Transfer des Komplexes in die organische Phase erfolgt schnell. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Einstellung des Extraktionsgleichgewichts stellt die mit zunehmendem pH-Wert langsamer werdende Einstellung des Gleichgewichts zwischen dem Enolat-Ion und dem gem-Diol dar. Bei der Erhöhung des Gleichgewichtswertes der Konzentration an Enolat-Ion durch Zugabe einer Base findet konkurrierend zur Gleichgewichtseinstellung bei höheren pH-Werten eine Zersetzungsreaktion statt, die die Konzentration des Komplexbildners irreversibel erniedrigt.

Hexafluoracetylaceton liegt in der organischen Phase nur in seiner Enolform vor, während in der wäßrigen Phase nur das Enolat-Ion und das gem-Diol nachgewiesen werden konnten. Der mit zunehmendem pH-Wert schneller werdende Transfer des Hexafluoracetylacetons aus der organischen in die wäßrige Phase ist mit der Dissoziation zum Enolat-Ion an der Phasengrenze verbunden. Danach stellt sich in der wäßrigen Phase das pH-abhängige Gleichgewicht zwischen Enolat-Ion und gem-Diol ein. Während des Übergangs der Enolform in die wäßrige Phase durchläuft die Konzentration des Enolat-Ions in der wäßrigen Phase ein Maximum.

Die daraus berechenbaren maximal zu erwartenden Extraktionsausbeuten nach kurzen Phasenkontaktzeiten wurden von den experimentell gefundenen Verteilungsverhältnissen weit übertroffen, was nur durch eine schnelle Komplexbildung direkt an der Phasengrenze, wo eine erhöhte Konzentration an Enolat-Ion herrscht, erklärt werden konnte.

Das Enol des Hexafluoracetylacetons ist eine relativ starke Säure. Im Gleichgewicht in der wäßrigen Phase wird die Konzentration an Enolat-Ion durch die Bildung des gem-Diols erniedrigt. Da die Reaktion vom Enolat-Ion zum gem-Diol nicht sehr schnell abläuft, kann die bei der Extraktion im Ungleichgewicht ein Maximum durchlaufende Konzentration an Enolat-Ion zur Erzielung hoher Extraktionsausbeuten schon bei niedrigen pH-Werten genutzt werden, wenn Komplexbildung und dessen Transfer schnell erfolgen. Die Abnahme der Extraktionskraft des Hexafluoracetylacetons durch die Bildung des gem-Diols kann mit der kinetisch kontrollierten Extraktion umgangen werden.

Während bei der einfachen Extraktion im Gleichgewicht keine klar definierten Komplexe gebildet werden, können durch kinetisch kontrollierte Extraktion und durch synergistische Extraktion mit Isobutylamin Hexafluoracetylacetonate extrahiert werden, die die für die Spurenanalyse durch Gaschromatographie gewünschte Flüchtigkeit zeigen.

6. Literaturverzeichnis

1. J.Stary: The Solvent Extraction of Metal Chelates
   Pergamon Press, New York, 1964
2. R.E.Sievers,B.W.Ponder,M.L.Morris, R.W.Moshier:
   Inorg. Chem., 2, 693 (1963)
3. R.W.Moshier,R.E.Sievers: The Gas Chromatography of
   Metal Chelates, Pergamon Press, New York, 1965
4. R.C.Mehrotra,R.Bohra,D.P.Gaur: Metal-ß-Diketonates
   and Allied Derivatives, Academic Press, London, 1978
5. J.L.Burdett,M.T.Rogers: J.Am.Chem.Soc.,86,2105(1964)
6. Fluorine Chemistry Reviews, Vol.6, 1973, S.43 ff
   Ed.: Paul Tarrant, Marcel Dekker, New York
7. A.L.Andreassen,D.Zebelmann,S.H.Bauer:
   J.Am.Chem.Soc.,93,1148(1971)
8. R.N.Haszeldine,W.K.R.Musgrave,F.Smith,L.M.Turton:
   J.Chem.Soc.,609 (1951)
9. B.G.Schultz,E.M.Larsen: J.Am.Chem.Soc.,71,3250(1949)
10. G.Pukanic,N.C.Li,W.S.Brey,G.B.Savitsky:
    J.Phys.Chem.,70,2899(1966)
11. K.Sato,O.Kammori: Bull.Chem.Soc.Japan,42,2778(1969)
12. S.M.Wang,N.C.Li: J.Inorg.Nucl.Chem.,31,755(1969)
13. R.L.Belford,A.E.Martell,M.Calvin:
    J.Inorg.Nucl.Chem.,2,11(1956)
14. M.L.Eidinoff: J.Am.Chem.Soc.,67,2072(1945)
15. M.L.Eidinoff: J.Am.Chem.Soc.,67,2073(1945)
16. T.Sekine,Y.Hasegawa,N.Ihara:
    J.Inorg.Nucl.Chem.,35,3968(1973)
17. J.R.Jones,S.P.Patel: J.Am.Chem.Soc.,96,574(1974)
18. R.W.Taft,E.H.Cook: J.Am.Chem.Soc.,81,46(1959)
19. R.Steward,R.Van der Linden: Can.J.Chem.,38,399(1960)
20. H.Duschner,K.Starke: J.Inorg.Nucl.Chem.,40,1387(1978)
21. L.G.VanUitert,W.C.Fernelius,B.E.Douglas:
    J.Am.Chem.Soc.,75,457(1953)

22. J.W.Mitchell,R.Ganges: Anal.Chem.,46,503(1974)
23. H.Koshimura,J.Saito,T.Okubo:
Bull.Chem.Soc.Japan,46,632(1973)
24. W.G.Scribner,R.E.Sievers:
Proc.Int.Solv.Extr.Conf., 1(1968)
25. F.Umland: Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern
Akademische Verlagsgesellschaft,Frankfurt 1971
26. E.Hecker: Verteilungsverfahren im Laboratorium
Verlag Chemie, Weinheim , 1955
27. P.Markl: Extraktion und Extraktions-Chromatography in der anorganischen Analytik
Akademische Verlagsgesellschaft,Frankfurt 1972
28. G.H.Morrison,H.Freiser: Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1957
29. A.K.De,S.M.Khopkar,R.A.Chalmers: Solvent Extraction of Metals, van Nostrand Reinhold Comp., London, 1970
30. G.P.Morie,T.R.Sweet: Anal.Chem.,37,1553(1965)
31. W.G.Scribner,W.J.Treat,J.D.Weis:
Anal.Chem.,38,1136(1965)
32. W.G.Scribner,M.J.Borchers,W.J.Treat:
Anal.Chem.,38,1779(1966)
33. C.Hanson: Neuere Fortschritte der Flüssig-Flüssig-Extraktion, Sauerländer AG, Aarau(Schweiz) 1974
34. B.E.McClellan,H.Freiser: Anal.Chem.,36,2262(1964)
35. J.S.Oh,H.Freiser: Anal.Chem.,39,295(1967)
36. C.B.Honaker,H.Freiser: J.Phys.Chem.,66,127(1962)
37. P.R.Subbaraman,Sr.M.Cordes,H.Freiser:
Anal.Chem.,41,1878(1969)
38. W.Nitsch,K.Hillekamp: Chemiker Zeitung,96,254(1972)
39. G.K.Schweitzer,J.R.Rimstidt:
Anal.Chim.Acta,27,389(1962)
40. T.Sekine,Y.Koike,Y.Komatsu:
Bull.Chem.Soc.Japan,44,2903(1971)
41. T.Sekine,J.Yumikura,Y.Komatsu:
Bull.Chem.Soc.Japan,46,2356(1973)

42. T.Sekine,Y.Komatsu: J.Inorg.Nucl.Chem.,37,185(1975)
43. Y.Komatsu,H.Honda,T.Sekine:
J.Inorg.Nucl.Chem.,38,1861(1976)
44. R.S.Barrett: Proc.Soc.Anal.Chem.,10,167(1973)
45. S.F.A.Kettle: Koordinationsverbindungen
Verlag Chemie, Weinheim, 1969
46. W.I.Stephen: Proc.Soc.Anal.Chem.,9,137(1972)
47. W.G.Scribner,A.M.Kotecki: Anal.Chem.,37,1304(1965)
48. T.Sekine,N.Ihara: Bull.Chem.Soc.Japan,44,2942(1971)
49. J.W.Mitchell,C.V.Banks: Talanta,19,1157(1972)
50. B.B.Tomazic,J.W.OLaughlin: Anal.Chem.,45,1519(1973)
51. B.B.Tomazic,J.W.OLaughlin: Anal.Chem.,45,107(1973)
52. J.Rydberg:Acta Chem.Scand.,23,647(1969)
53. H.Reinhardt,J.Rydberg: Acta Chem.Scan.,23,2773(1969)
54. H.Johansson,J.Rydberg: Acta Chem.Scand.,23,2797(1969)
55. C.Andersson,S.O.Andersson,J.O.Liljenzin,H.Reinhardt,
J.Rydberg: Acta Chem.Scand.,23,2781(1969)
56. M.Ellinger,K.Starke,M.Janghorbani:
Nucl.Instr.& Meth.,141,137(1977)
57. M.Janghorbani,M.Ellinger,K.Starke:
Proc. 8th IMR Symp., 151(1977)
58. Küster,Thiel,Fischbeck: Logarithmische Rechentafeln
Walter de Gruyter & Co , Berlin, 1965
59. Handbook of Chemistry and Physics 51.Edition
Chemical Rubber Company, 1970-;971
60. R.Allmann,K.Flatau,H.Musso:
Chem.Ber.,105,3067(1972)
61. R.L.Belford,A.E.Martell,M.Calvin:
J.Inorg.Nucl.Chem.,14,169(1960)
62. M.Ellinger,H.Duschner,K.Starke:
J.Inorg.Nucl.Chem.,40,1063(1978)

63. V.Franzen : Reaktionsmechanismen
Dr.A.Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg
64. E.S.Gould : Mechanismus und Struktur in der org. Chemie
Verlag Chemie, Weinheim, 1964
65. R.G.Pearson,E.A.Mayerle: J.Am.Chem.Soc.,73,926 (1951)
66. H.Mauser: Formale Kinetik
Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf,1974
67. L.P.Hammett: Physikalische organische Chemie
Verlag Chemie, Weinheim, 1973
68. A.A.Frost,R.G.Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen
Verlag Chemie, Weinheim, 1973
69. F.Daniels,R.A.Alberty: Physical Chemistry
Wiley Int. Edition, 1967
70. R.Huisgen: Angewandte Chemie, 82,783 (1970)
71. R.W.Hoffmann: Aufklärung von Reaktionsmechanismen
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1976
72. C.Reichardt: Lösungsmitteleffekte in der org. Chemie
Verlag Chemie, Weinheim, 1973
73. W.P.Jencks: Progr.Phys.Org.Chem., 2, 63 (1964)
74. J.B.Lewis: Chem.Eng.Sci., 3, 260 (1954)
75. L.G.Sillen,A.E.Martell: Stability Constants of Metal-Ion Complexes
The Chemical Society, London, 1964

Danksagung

Herrn Prof.Dr.K.Starke, unter dessen Leitung diese Arbeit entstand, danke ich für viele Anregungen und die gewährte Freiheit bei der Durchführung dieser Arbeit.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof.Dr.H.-D.Försterling für seine Ratschläge bei der Abfassung dieser Arbeit.

Ferner danke ich Herrn Dr.M.Janghorbani für seine Hilfe in den Anfangsstadien dieser Arbeit, sowie Herrn Dr.H. Duschner für die Ermutigung bei schwierigen Problemen und den Herren Dipl.-Chem.K.H.Hellmuth und Dipl.-Chem. R.Otto für fruchtbare Diskussionen.

Frl.C.Jäckel danke ich für die gewissenhafte Hilfe bei den vielen Messungen und die Anfertigung der Zeichnungen und Fotografien.

Zu danken habe ich auch Herrn W.Eißner und seinen Gesellen für den sorgfältigen Bau der Extraktionsapparatur und den Herren Dr.D.Molzahn und H.Lind für die Hilfe bei elektronischen Problemen.

Den Herren A.Mbonimana und Dr.S.Berger danke ich für die Ausführung der NMR-spektroskopischen Messungen und Herrn K.Kunkel für die Aufnahme der Massenspektren.

Lebenslauf

Max Ellinger
geboren am 8.12.1946 in Winkelhaid

1953 - 1957 Volksschule in Penzenhofen

1957 - 1964 Oberrealschule in Neumarkt/Opf.

1964 - 1967 Ausbildung zum Chemie-Laboranten bei den Vereinigten Papierwerken in Nürnberg

1967 - 1971 Fachhochschule Nürnberg (Ohm-Polytechnikum)
Prüfung zum Chemie-Ing.(grad.) im Febr.1971
Anschließend Zusatzsemester in Radiochemie

1971 - 1974 Chemie-Studium an der Philipps-Universität Marburg
Diplom-Hauptprüfung im Oktober 1973
Anschließend Diplomarbeit unter der Leitung von Prof.Dr.K.Starke im Fachbereich 14 - Kernchemie über "Gamma-Scanning von neutronenaktivierten geologischen Proben zur Bestimmung der Elementverteilung" fertiggestellt im Dezember 1974

1973 - 1978 Tätigkeit an der Philipps-Universität Marburg im Fachbereich 14 - Kernchemie zunächst als wiss. Hilfskraft und nach dem Diplom als wiss. Mitarbeiter

1975 Beginn der Arbeit über die vorliegende Dissertation